

45

1920
Akademie der Wissenschaften in Wien
Mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse

CHEMICAL LIBRARY
GENERAL LIBRARY
REF. - 57521
UNIV. OF MICH.

Monatshefte für Chemie

und verwandte Teile anderer Wissenschaften

verwandte Teile anderer Wissenschaften

Gesammelte Abhandlungen aus den Sitzungsberichten der Akademie
der Wissenschaften

41. Band, 3. Heft

(Ausgegeben am 4. August 1920)

Wien, 1920

Oesterreichische Staatsdruckerei

In Kommission bei Alfred Hölder

Universitätsbuchhändler

Buchhändler der Akademie der Wissenschaften

Inhalt

Seite

Wegscheider R. , Untersuchungen über die Veresterung unsymmetrischer zwei- und mehrbasischer Säuren. XXXIII. Abhandlung: Über die Veresterung der Aminodicarbonsäuren	167
— Untersuchungen über die Veresterung unsymmetrischer zwei- und mehrbasischer Säuren. XXXIV. Abhandlung: Über Affinitätskonstanten und Veresterung der Pyridincarbonsäuren	185
Gerhardt O. , Zur Kenntnis der Hydrazone und Azine. I. Teil. Gefärbte Ketazine	199
Hönig M. und Fuchs W. , Untersuchungen über Lignin. III. Gewinnung einer Gerbsäure aus den Lignosulfosäuren	215
Bayer E. , Über eine neue Rubidium(Cäsium)—Silber—Gold-Verbindung und ihre Verwendung zum mikrochemischen Nachweis von Gold, Silber, Rubidium und Cäsium. (Mit 3 Textfiguren)	223
Emich F. , Bemerkungen zur Arbeit des Herrn Dr. Erich Bayer. Über eine neue Rubidium(Cäsium)—Silber—Gold-Verbindung und ihre Verwendung zum mikrochemischen Nachweis von Gold, Silber, Rubidium und Cäsium.	243

Folgende Abhandlungen sind eingelangt:

- Skrabal A. und Singer E.**, Über die alkalische Verseifung der Ester der symmetrischen Oxalsäurehomologen.
- Zinke A., Friedrich A. und Rollott A.**, Zur Kenntnis von Harzbestandteilen. 6. Mitteilung. Über die Amyrine aus Manila-Elemiharz. I. Trennung der Amyrine. (Mit 1 Tafel und 2 Textfiguren.)
- Späth E.**, Über das Loturin.
- Billiter J.**, Löslichkeitsbeeinflussung von Chlorat durch Chlorid und ihre Abhängigkeit von der Temperatur. (Mit 4 Textfiguren.)
- Späth E.**, Die Synthese des Sinapins.
- Späth E. und Göhring R.**, Die Synthesen des Ephedrins, des Pseudoephedrins, ihrer optischen Antipoden und Razemkörper.
- Kallan A.**, Mitteilungen aus dem Institut für Radiumforschung. Nr. 131. Über die chemischen Wirkungen der durchdringenden Radiumstrahlung. 12. Über die Lage des Fumar-Maleinsäuregleichgewichtes in der durchdringenden Radiumstrahlung und über die Wirkung von letzterer und von ultraviolettem Lichte auf wässrige Lösungen von Harnstoff, Benzoesäure und Ameisensäure.
- Holiuta J. und Obriest J.**, Über die oxydometrische Bestimmung des Mangans in flußsaurer Lösung. I. Mitteilung. (Mit 1 Textfigur.)
- Späth E.**, Die Konstitution des Laudanins.
- Zinke A. und Dzimal J.**, Zur Kenntnis von Harzbestandteilen. 7. Mitteilung. Über das Lubanolbenzoat aus Siambenzocharz. I. (Mit 7 Textfiguren.)

Untersuchungen über die Veresterung unsymmetrischer zwei- und mehrbasischer Säuren

XXXIII. Abhandlung

Über die Veresterung der Aminodicarbonsäuren

Von

Rudolf Wegscheider

w. M. Akad.

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 22. Jänner 1920)

Im folgenden sollen die Ergebnisse besprochen werden, welche bei der Untersuchung der Veresterung von Aminodicarbonsäuren erhalten wurden. Die nachstehende Zusammenstellung enthält die bei den verschiedenen Veresterungs- und Verseifungsreaktionen als Hauptprodukt erhaltenen Estersäuren. Wurden bei einer Reaktion beide Estersäuren isoliert, so ist die in kleinerer Menge entstehende in Klammern beigefügt. Für die Estersäuren werden hier nicht die üblichen Bezeichnungen verwendet, sondern sie werden durch die Stellung des veresterten Carboxyls zur Aminogruppe gekennzeichnet (bei aromatischen Säuren durch *o*, *m*, *p*, bei aliphatischen nach dem Schema COOH(1)–CH(NH₂)–CH₂–COOH(2). Es bedeuten also *o* und 1 Veresterung an dem der Aminogruppe benachbarten Carboxyl. Das bei der Veresterung eingeführte Alkyl ist bei der Asparaginsäure Äthyl, sonst immer Methyl.

Säure	Alkohol + Säure		Einwirkung von Halogen-alkyl auf				Halbverseifung			
	mit HCl	H_2SO_4	An- hydrid + Alko- hol		Säure R-Salz	Ag-Salz	alkoholische Lösung		wäsige KHO	HCl
			neu- trales	saures			neu- trales	saures		
Asparaginsäure 1	2	—	—	—	—	—	—	—	—	—
4-Amino- <i>i</i> -phitalsäure 2	<i>p</i>	—	—	—	—	—	<i>p</i>	—	—	—
4-Methylamino- <i>i</i> -phthal- säure 3	<i>p</i>	<i>p</i>	<i>p</i>	—	—	—	<i>p</i> (o)	<i>p</i>	<i>p</i> (o)	<i>p</i> (o)
4-Dimethylamino- <i>i</i> -phitalsäure 4	<i>p</i>	—	—	—	—	—	<i>o</i>	—	<i>p</i>	<i>p</i>
Aminoterephtalsäure 6 .	<i>m</i>	—	—	—	<i>m</i>	—	<i>m</i>	<i>m</i>	—	—
Methylaminotereph- talsäure 8	<i>m</i>	—	—	—	<i>m</i>	—	<i>m</i>	<i>m</i>	—	—
Dimethylaminotere- phitalsäure 10	<i>m</i>	—	—	—	<i>m</i>	—	<i>m</i>	<i>m</i>	—	—
Benzoylasparagin- säure 11	—	—	—	—	—	—	—	—	2	—
Acetamino- <i>i</i> -phthal- säure 12	P^{13}	—	—	—	—	—	—	—	<i>p</i>	—
Acetaminoterephthal- säure 14	<i>m</i>	—	—	—	—	—	—	—	<i>m</i>	—

¹ Piutti, Gazz. chim., **17**, 127 (1887); **18**, 457, 472, 478 (1888); Wegscheider und Frankl, Mon. f. Ch., **27**, 487 (1906).

² Wegscheider, Frankl, Ehrlich, Mon. f. Ch., **39**, 376, 393, 396, 400 (1918).

³ Taub, Unters. über die Veresterung usw., XXXI. Abh. (erscheint ungefähr gleichzeitig mit dieser Mitteilung).

⁴ Smidlaka, Unters. über Veresterung, XXIX. Abh. (erscheint ungefähr gleichzeitig).

⁵ Ist vielleicht nicht das primäre Reaktionsprodukt, sondern durch Verseifung des gebildeten Neutralesters entstanden.

⁶ Cahn-Speyer, Mon. f. Ch., **28**, 803 (1907); Wegscheider und Faltis, Mon., **33**, 189 (1912).

⁷ Vielleicht nicht das primäre Reaktionsprodukt.

⁸ Wegscheider und Huppert, Mon. f. Ch., **33**, 223 (1912).

⁹ Unter gleichzeitiger Methylierung am Stickstoff.

¹⁰ Wegscheider und Black, Mon. f. Ch., **33**, 207 (1912).

¹¹ Pauly und Weir, Ber. D. ch. G., **43**, 661 (1910).

¹² Malle, Mon. f. Ch., **39**, 387 (1918); H. v. Meyer, Unters. über Veresterung, XXX. Abh. (erscheint ungefähr gleichzeitig).

¹³ Unter Entacetylierung.

¹⁴ Wegscheider und Faltis, Mon. f. Ch., **33**, 185 (1912).

Konstitution der Estersäuren.

Die angenommene Konstitution der Estersäuren beruht auf folgenden Grundlagen:

Asparaginsäure: Bildung aus Oximidobernsteinestersäure von bekannter Konstitution (Piutti).

Benzoylasparaginsäure (Pauly und Weir): 1. Identität der N-benzoylierten Methylesteramide aus *l*-Asparagin und aus 2-Benzoylasparagin-1-methylestersäure; 2. Leitfähigkeit der Estersäuren.

4-Amino-*i*-phtalsäure: 1. Überführung der einen Estersäure in 4-Oxyphthal-1-estersäure? (Frankl); 2. Darstellung durch Reduktion der Nitro-*i*-phtalestersäuren,¹ deren Konstitution aus der Leitfähigkeit folgt; 3. Überführung einer Estersäure in die Acetamino-*i*-phtalestersäure (Malle), deren Konstitution auf anderem Weg festgelegt ist.

4-Methylamino-*i*-phtalsäure: Die Konstitution ist lediglich auf Grund der Bildung aus Säure und Alkohol angenommen.

4-Dimethylamino-*i*-phtalsäure: Überführung der 1-Estersäure in *p*-Dimethylaminobenzoësäureester, während die 3-Estersäure einen abweichen- den Reaktionsverlauf gibt (Smodlaka).

4-Acetamino-*i*-phtalsäure: 1. Überführung der einen Estersäure in den Ester der Anhydrosäure (H. v. Meyer); 2. auch die Leitfähigkeit der 1-Estersäure³ stützt die angenommene Formel (K gef. 0·069, ber. 0·050, ber. für 3-Estersäure 0·011);⁴ 3. Darstellung der einen Estersäure aus der 4-Amino-*i*-phtalestersäure von anderweitig ermittelter Konstitution (Malle).

Aminoterephthsäure: 1. Darstellung aus den Nitroterephthalester- säuren,⁵ deren Konstitution aus der Leitfähigkeit unzweifelhaft hervorgeht;⁶ 2. Überführung einer Estersäure in die *b*-Oxyterephthalestersäure (Cahn-Speyer), deren Konstitution durch ihre Eigenschaften (Eisenreaktion, Löslichkeit in Chloroform)⁷ und insbesondere durch die Leitfähigkeit⁸ sichergestellt ist; 3. Überführung in die Acetaminoterephthalestersäuren (Faltis), deren Konstitution auf anderem Weg ermittelt wurde.

Methylaminoterephthsäure: Darstellung beider Estersäuren aus den Aminoterephthalestersäuren (Huppert).

¹ Axer, Untersuchungen über die Veresterung, XXXII. Abh. (erscheint ungefähr gleichzeitig).

² Wegscheider, Mon. f. Ch., 37, 226 (1916).

³ Wegscheider, Mon. f. Ch., 37, 229 (1916).

⁴ Wegen der zu benutzenden Faktoren siehe Wegscheider, Mon. f. Ch., 26, 1271 (1905); 37, 225 (1916).

⁵ Wegscheider, Mon. f. Ch., 28, 819 (1907).

⁶ Wegscheider, Mon. f. Ch., 23, 332, 301 (1902).

⁷ Bittner, Mon. f. Ch., 21, 650 (1900).

⁸ Wegscheider, Mon. f. Ch., 23, 301, 333 (1902).

Dimethylaminoterephtalsäure: Die Leitfähigkeit und vielleicht auch die Farbe machen die angenommene Konstitution wahrscheinlich.¹

Acetaminoterephtalsäure: 1. Überführung der einen Estersäure in den Ester der Anhydrosäure (Faltis); 2. Leitfähigkeit der Estersäuren;² 3. Darstellung aus den Aminoterephtaestersäuren von anderweitig festgestellter Konstitution (Faltis).

Somit ist die Konstitution der Estersäuren in fast allen Fällen in einer von den Veresterungsregeln unabhängigen Weise bewiesen, bei der Dimethylaminoterephtalsäure wenigstens wahrscheinlich gemacht. Ausgenommen sind nur die Estersäuren der 4-Methylamino-*i*-phtalsäure.

Das Verhalten der Aminogruppe als Substituent.

1. Sterische Wirkung. Messungen über die Veresterungsgeschwindigkeit der drei Aminobenzoësäuren durch alkoholische Salzsäure hat Kailan³ ausgeführt. Aus ihnen geht hervor, daß alle drei Aminobenzoësäuren langsamer verestert werden als Benzoësäure, die Anthranilsäure aber bei weitem am langsamsten. Besonders bemerkenswert ist, daß die Amido-gruppe in *o*-Stellung wesentlich stärker verzögernd wirkt als die Nitrogruppe. Setzt man die Veresterungsgeschwindigkeit der Benzoësäure gleich 1, so hat sie bei substituierten Benzoësäuren nach Kailan⁴ ungefähr folgende Werte (Konzentration des Chlorwasserstoffes 0·1667, des Wassers 0·052, Temperatur 25°):

	<i>m</i>	<i>p</i>
Aminobenzoësäuren	0·009	0·61
Nitrobenzoësäuren	0·054	0·57
Oxybenzoësäuren	0·04	1·17
		0·43

Daß die Aminogruppe in *o*-Stellung viel stärker verzögernd wirkt als die Nitro- oder Hydroxylgruppe, kann schwerlich lediglich auf ihre Raumerfüllung bezogen werden.

¹ Wegscheider, Mon. f. Ch., 37, 234 (1916).

² Wegscheider, Mon. f. Ch., 37, 239 (1916).

³ Mon. f. Ch., 27, 997 (1906).

⁴ Mon. f. Ch., 27, 1036 (1906); 28, 115 (1907); Lieb. Ann., 351, 213 (1907).

Vielmehr ist wahrscheinlich, daß die Anthranilsäure zum Teil (durch innere Salzbildung) in einen Zustand übergeht, der weniger reaktionsfähig ist als die eigentliche Säureform.¹ Es ist nicht unwahrscheinlich, daß diese beiden Wirkungen der Aminogruppe durch weitere Substituenten verschieden beeinflußt werden. Ein direkter Einfluß der Raumerfüllung sollte durch den Eintritt weiterer Substituenten in nicht benachbarter Stellung viel weniger verändert werden als die Fähigkeit zur inneren Salzbildung. Jedenfalls gestatten aber die Beobachtungen an einbasischen Säuren, anzunehmen, daß die Verzögerung der Veresterung durch die Aminogruppe insbesondere in benachbarter Stellung zum Teil auf einer sterischen Hinderung beruht. Der gleiche Einfluß ist daher auch bei der Veresterung zweibasischer Säuren zu erwarten, und zwar auch für substituierte (alkylierte oder acylierte) Aminogruppen.

2. Elektrochemische Wirkung.² Die acylierte (acetylierte, benzoylierte) Aminogruppe in benachbarter Stellung ist zweifellos ein negativierender Substituent.

Nicht ganz so zweifellos ist das Verhalten der nicht substituierten Aminogruppe. In der Regel erscheint sie als ein positivierender Substituent. Doch habe ich darauf hingewiesen, daß sie bisweilen als negativierend erscheint, wenn andere substituierende Gruppen da sind und man für diese die sonst geltenden Faktoren einsetzt. Die letztere Annahme ist aber nicht einwandfrei, wie aus den verschiedenen Ausnahmen von der Ostwald'schen Faktorenregel hervorgeht. Auch der wiederholt³ hervorgehobene Umstand, daß die Asparaginsäure eine höhere Dissoziationskonstante hat als die Bernsteinsäure, kann nicht unbedingt als ein Beweis für die negativierende Wirkung der Aminogruppe betrachtet werden. Walden nimmt im Sinne

¹ Mit der Annahme, daß bei 25° die innere Salzbildung die Veresterung mit HCl erschwert, wäre die Annahme nicht unvereinbar, daß sie bei höherer Temperatur die Veresterung ohne Katalysator erleichtern kann. Ein Fall, der zu dieser Vermutung führen könnte, wird im folgenden erwähnt.

² Vgl. Wegscheider, Mon. f. Ch., 26, 1265 (1905).

³ Walden, Z. physik. Ch., 8, 482 (1891); Bredig, ebendort, 13, 312 (1894); Pauly und Weir, a. a. O.

Bischoff's eine Änderung der Atomschwingungen durch die Aminogruppe an, Bredig eine negativierende Wirkung der Ammoniumhydroxydgruppe. Auch ohne Heranziehung der Bischoff'schen Anschauungen kann man die scheinbare negativierende Wirkung der Aminogruppe auf sterische Verhältnisse zurückführen. Denn viele substituierte Bernsteinsäuren haben zu große Affinitätskonstanten.¹ Wenn diese Unregelmäßigkeit auch erst bei den zweifach substituierten Bernsteinsäuren stark hervortritt, so ist sie doch auch schon bei der Äpfelsäure und den monoalkylierten Bernsteinsäuren unverkennbar. Es ist wohl möglich, daß die räumliche Konfiguration der Bernsteinsäure durch den Eintritt von Substituenten derart verändert wird, daß die Carboxyle einander genähert und dadurch ihre gegenseitige negativierende Wirkung verstärkt wird.

Somit gestattet das bisher bekannte Tatsachenmaterial, an der Annahme festzuhalten, daß die Aminogruppe ein positivierender Substituent ist. Das gleiche ist dann auch für alkylierte Aminogruppen anzunehmen; denn die alkylierten Aminosäuren haben kleinere Konstanten der Säuredisssoziation als die nicht alkylierten, wie folgende Zusammenstellung zeigt:²

	Nicht alkyliert	Monomethyliert	Dimethyliert
Aminoessigsäure	$1 \cdot 8 \times 10^{-10}$	$1 \cdot 2 \times 10^{-10}$	$1 \cdot 3 \times 10^{-10}$
Anthranilsäure	$1 \cdot 06 \times 10^{-5}$	$4 \cdot 6 \times 10^{-6}$	$2 \cdot 1 \times 10^{-9}$
<i>m</i> -Aminobenzoësäure	$1 \cdot 63 \times 10^{-5}$	8×10^{-6}	8×10^{-6}
<i>p</i> -Aminobenzoësäure.	$1 \cdot 21 \times 10^{-5}$	$9 \cdot 2 \times 10^{-6}$	$9 \cdot 4 \times 10^{-6}$

Allerdings ist auch diese Regelmäßigkeit nicht ohne Ausnahme. Denn bei der Aminoterephthsäure verstärkt Methylierung am Stickstoff den Säurecharakter, und zwar derart, daß die Dimethylaminoterephthsäure wahrscheinlich sogar eine stärkere Säure ist als die Terephthsäure.³ Wie bei der Asparaginsäure halte ich es vorläufig für berechtigt, anzunehmen, daß bei der Dimethylaminoterephthsäure der aus anderen Verbindungen berechnete Faktor für die gegenseitige Beeinflussung der beiden Carboxyle nicht anwendbar ist.

¹ Wegscheider, Mon. f. Ch., 23, 308 (1902).

² Die Zahlen sind der Zusammenstellung von Lundén (Affinitätsmessungen an schwachen Säuren und Basen, Stuttgart 1908) entnommen.

³ Wegscheider, Mon. f. Ch., 37, 235 (1916).

Prüfung der Veresterungsregeln.¹

Einwirkung von Alkoholen auf die Säuren bei Gegenwart von Mineralsäuren. Wenn die Aminogruppe sterische Hinderung auszuüben vermag, ist zu erwarten, daß überwiegend das entferntere Carboxyl verestert wird (nach der Bezeichnung in der Zusammenstellung 2, *m* oder *p*). Das trifft in allen neun untersuchten Fällen zu.² Da in sieben Fällen die Konstitution der Estersäuren auf anderem Weg sichergestellt ist, werden hierdurch auch die Konstitutionsannahmen für die Estersäuren in den zwei übrigen Fällen gestützt.

Einwirkung des Alkohols auf die Säure bei Abwesenheit eines Katalysators. Auch hier ist dasselbe Ergebnis zu erwarten wie im vorigen Fall. Damit stehen aber von den fünf untersuchten Fällen nur vier im Einklang. Eine Ausnahme bildet die 4-Dimethylamino-*i*-phtalsäure.

Für die Deutung dieser Ausnahme können zwei Erscheinungen herangezogen werden. Erstens tritt die Veresterung bei dieser Säure besonders schwer ein. Bei achtstündigem Erhitzen auf 100° konnte keine Veresterung nachgewiesen werden. Sie wurde erst bei 140° beobachtet und war auch bei dieser Temperatur sehr geringfügig. Bei den sich normal verhaltenden Säuren wurden folgende Ausbeuten an Estersäure erhalten:

	Temperatur	Dauer des Erhitzens	Ausbeute
4-Methylamino- <i>i</i> -phtalsäure ...	100°	8 Stunden	10%
Aminoterephthsäure	100	26 ,	20
Methylaminoterephthsäure	100	10 ,	23

Die zweite in Betracht zu ziehende Erscheinung ist die, daß 4-Dimethylamino-*i*-phtal-1-methylestersäure und beide Estersäuren der Dimethylaminoterephthsäure ungewöhnlich kleine Affinitätskonstanten haben. Das weist

¹ R. Wegscheider, Mon. f. Ch., 16, 141 (1895); 18, 629 (1897); 21, 811 (1900); 24, 416, 918 (1903).

² Durch die Feststellung, daß man bei der Veresterung der hier besprochenen Säuren durch Alkohol mit der Annahme der sterischen Hinderung auskommt, soll keineswegs bestritten werden, daß auch bei dieser Reaktion bisweilen andere Einflüsse über die sterischen die Oberhand gewinnen können. Bei Michael und Wolgast, Ber. D. ch. G., 42, 3169 (1909), sowie Rosanoff und Prager, Z. physik. Ch., 66, 275 (1909), liegt aber wohl Verdeckung der sterischen Hinderung durch die katalytische Wirkung der Säure selbst vor.

darauf hin, daß weitgehend innere Salzbildung eintritt.¹ Die Aminoterephthalestersäuren zeigen insbesondere, daß auch ein nicht in *o*-Stellung befindliches Carboxyl zur inneren Salzbildung befähigt ist. Man könnte also annehmen, daß in der freien Dimethylamino-*i*-phtalsäure innere Salzbildung mit dem in *p*-Stellung zur Dimethylaminogruppe stehenden Carboxyl eintritt und dieses dadurch seine Veresterbarkeit verliert; so ist denn nur die Veresterung des sterisch behinderten Carboxyls in *o*-Stellung möglich. Die Affinitätskonstante der freien Säure kann nicht als Wahrscheinlichkeitsgrund für diese Annahme dienen, steht ihr aber immerhin nicht im Weg; im Sinn dieser Annahme kann gedeutet werden, daß selbst bei $v = 2048$ die zweite Dissoziationsstufe nicht merkbar ist. Es kann aber nicht verkannt werden, daß die Annahme der inneren Salzbildung in *p*-Stellung trotz Vorhandenseins eines Carboxyls in *o*-Stellung gezwungen ist und durch die Leitfähigkeiten der isomeren Estersäuren nicht gestützt wird. Daher ist vielleicht auch die schon früher angedeutete Annahme in Betracht zu ziehen, daß bei höherer Temperatur die Veresterung an dem zur Salzbildung verwendeten Carboxyl leichter eintritt.

Halbverseifung der Neutralester. Vom Gesichtspunkt der sterischen Hinderung aus wäre die Bildung der 1- und *o*-Estersäuren zu erwarten, so daß die HCl-Veresterung und die Halbverseifung isomere Estersäuren geben. Eine Anzahl Ausnahmen von dieser Regel ist bereits bekannt. Bei den Aminosäuren ist sie in der Mehrzahl der untersuchten Fälle ungültig.

Vor allem ist hervorzuheben, daß der Reaktionsverlauf nicht selten vom angewendeten Lösungsmittel abhängt. In fünf Fällen wurde die Verseifung sowohl in wässriger als in methylalkoholischer Lösung untersucht. In drei Fällen (Methylamino-*i*- und -terephitalsäure, Acetamino-*i*-phtalsäure) ist das Lösungsmittel ohne auffallenden Einfluß auf den qualitativen Reaktionsablauf. Bei den beiden Dimethylaminosäuren ist dagegen der Reaktionsablauf vom Lösungsmittel abhängig. In auffallendem Gegensatz dazu steht es, daß in den untersuchten Fällen Ätzkali und Chlorwasserstoff im gleichen Lösungsmittel dieselbe Estersäure als Hauptprodukt geben. Es ist daher nur zwischen der Verseifung in alkoholischer und in wässriger Lösung zu unterscheiden.

In alkoholischer Lösung fügen sich von den neun untersuchten Säuren nur drei (die beiden Dimethylamino-

¹ Wegscheider, Mon. f. Ch., 37, 235 (1916).

säuren und die Methylaminoterephthsäure) der Regel, daß das der Aminogruppe benachbarte veresterte Carboxyl gegen Verseifung besser geschützt sei. Abweichend verhalten sich die untersuchten Säuren mit nicht substituierter oder acylierter Aminogruppe, ferner die Methylamino-*i*-phtalsäure.

In wässriger Lösung tritt der Einfluß der sterischen Hinderung noch stärker zurück. Nur bei der Methylaminoterephthsäure wird die Verseifung durch die sterische Hinderung bestimmt, in den vier anderen untersuchten Fällen (Methyl- und Acetamino-*i*-phtalsäure, beide Dimethylamino-säuren) dagegen nicht.

Daß bei der Verseifung der Neutralester nicht bloß die sterische Hinderung, sondern auch die Säureeigenschaften der Carboxyle in Betracht kommen, zeigt sich darin, daß bei den acylierten Aminosäuren durchwegs die stärker saure Estersäure entsteht, also die Verseifung an dem der acylierten Aminogruppe benachbarten Carboxyl leichter eintritt.

Bei den nicht acylierten Aminosäuren dagegen bietet die Halbverseifung ein ungefähr ebenso unregelmäßiges Bild wie die Affinitätskonstanten ihrer Estersäuren. Soweit diese Affinitätskonstanten bekannt sind, gilt in alkoholischer Lösung, daß die stärker saure Estersäure entsteht (Amino- und Dimethylamino-*i*-phtalsäure, Dimethylaminoterephthsäure), jedoch mit einer Ausnahme (Aminoterephthsäure). Dabei ist zu beachten, daß bei den Amino-*i*-phthalestersäuren eine Unregelmäßigkeit in den Affinitätskonstanten auftritt, da die Estersäure mit freiem Carboxyl in *o*-Stellung zur Aminogruppe die größere Affinitätskonstante hat. Im ganzen wird immerhin die Vermutung nahegelegt, daß die Verseifung eines alkylierten Carboxyls erschwert wird, wenn es zur Betainbildung verwendet wird. Denn aus den Leitfähigkeiten der Dimethylaminoestersäuren ergibt sich, daß in ihnen insbesondere das in *o*-Stellung zur Aminogruppe befindliche Carboxyl große Neigung zur inneren Salzbildung hat. Nimmt man an, daß dasselbe Carboxyl auch im Neutralester in Betainbildung eintritt und dadurch schwer verseifbar wird, so folgt in Übereinstimmung mit dem Versuch die Bildung der *o*-Estersäuren.

Bei der Verseifung der Dimethylaminosäureester in wässriger Lösung entstehen dagegen die schwächer sauren Estersäuren. Die Ergebnisse bei den Aminosäuren und acylierten Aminosäuren (insbesondere in wässriger Lösung) sind jedenfalls nicht restlos durch die Annahme darstellbar, daß sowohl das Fehlen der sterischen Hinderung als der stärker saure Charakter des Carboxyls die Verseifung begünstigen. Denn, wenn die Aminogruppe positivierend ist, müßten beide Umstände zusammenwirken, um die Verseifung des von der Aminogruppe entfernten Carboxyls zu erleichtern, also zur Bildung der 1- oder *o*-Estersäuren führen. Wohl aber sind die Erscheinungen in der Hauptsache mit der von mir schon früher¹ ausgesprochenen Annahme vereinbar, daß in wässriger Lösung eine Wechselwirkung zwischen dem Wasser und der Aminogruppe eintritt, welche dann zur Verseifung an der der Aminogruppe benachbarten Carboxylgruppe führt. In alkoholischer Lösung muß diese Wasserwirkung zurücktreten, und zwar entweder bloß wegen der geringeren Konzentration des Wassers oder auch (wenn auch unwahrscheinlicher), weil auch der Alkohol mit der Aminogruppe in Wechselwirkung tritt, und zwar in einer Weise, welche die Verseifung nicht befördert.

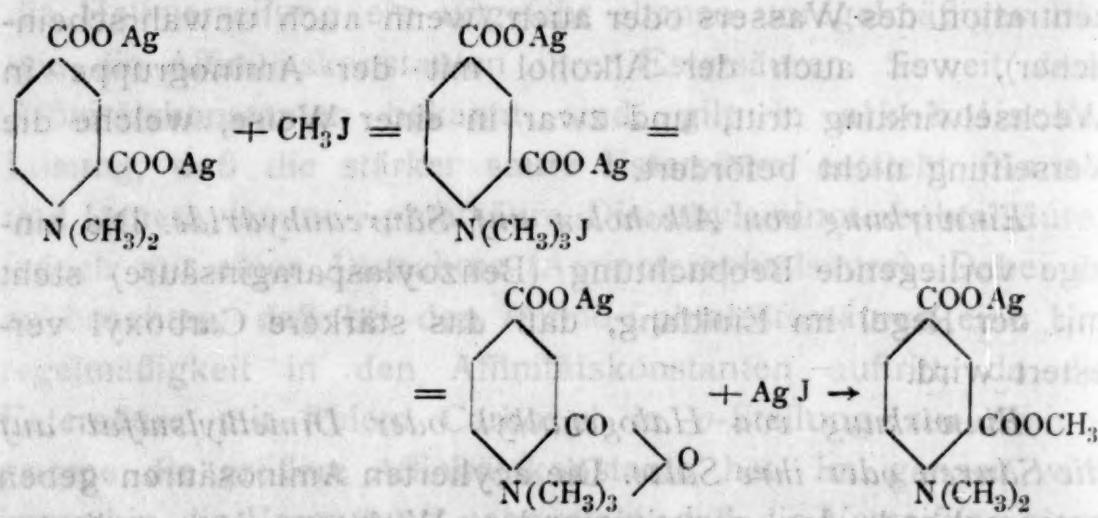
Einwirkung von Alkoholen auf Säureanhydride. Die einzige vorliegende Beobachtung (Benzoylasparaginsäure) steht mit der Regel im Einklang, daß das stärkere Carboxyl verestert wird.

Einwirkung von Halogenalkyl oder Dimethylsulfat auf die Säuren oder ihre Salze. Die acylierten Aminosäuren geben entsprechend der negativierenden Wirkung der acylierten Aminogruppe durchwegs *o*-Estersäuren. Betrachtet man die

¹ Mon. f. Ch., 33, 209 (1912). Die dort gemachte Annahme, daß bei der Verseifung durch alkoholischen Chlorwasserstoff eine direkte Einwirkung von Chlorwasserstoff auf die veresterte Carboxylgruppe eintritt, halte ich gegenwärtig (höchstens abgesehen von dem Anfang der Verseifung in absolut alkoholischer Lösung) nicht mehr für wahrscheinlich. Denn es liegen Gründe für die Annahme vor, daß schon in schwach wasserhaltigem Alkohol die Verseifung überwiegend durch das Wasser bewirkt wird (Kailan, Mon. f. Ch., 27, 552 [1908] und insbesondere Wegscheider und v. Aman, ebendort, 36, 649, 684 [1915]).

Amino- oder alkylierte Aminogruppe als positivierende Substituenten, so ist bei den Säuren, welche diese Gruppe enthalten, die Bildung der 2-, *m*- oder *p*-Estersäure zu erwarten. Das trifft bei sechs von den untersuchten sieben Säuren zu, gleichgültig, ob die freie Säure, das saure Kali-, das saure oder neutrale Silbersalz mit Jodmethyl oder die Säure bei Gegenwart von Bariumcarbonat mit Dimethylsulfat behandelt wird.

Eine Ausnahme macht die 4-Dimethylamino-*i*-phthalsäure, welche bei der Einwirkung von Jodmethyl auf das saure Kali- oder das neutrale Silbersalz die 3-Estersäure gegeben hat. Im ersten Fall ist es leicht möglich, daß die erhaltene Estersäure auf einem Umweg (durch Verseifung von gebildetem Neutralester) entstand. Dagegen ist diese Erklärung kaum auf den abnormen Reaktionsverlauf bei der Einwirkung von Jodmethyl auf das Silbersalz anwendbar. Denkbar wäre, daß das regelwidrige Reaktionsprodukt auf dem Umweg über das Betain entsteht:



Überblick. Die gemachten Annahmen über die Rolle der Aminogruppe lassen bei Amino- und alkylierten Aminosäuren erwarten: Bildung der Estersäure mit Veresterung an dem der Aminogruppe benachbarten Carboxyl bei der Halbverseifung, Veresterung an dem von der Aminogruppe entfernter Carboxyl bei der Veresterung der Säure oder ihres Anhydrids mit Alkohol sowie bei der Einwirkung von Jodmethyl oder Dimethylsulfat auf die Säure oder ihre Salze. Wenn die Halbverseifung nicht entsprechend dem Einfluß der sterischen

Hinderung verläuft, so wird die erstgenannte Estersäure überhaupt nicht als Hauptprodukt bei einer der betrachteten Reaktionen auftreten. Dieser Fall liegt bei der 4-Amino- und 4-Methylamino-*i*-phtalsäure sowie bei der Aminoterephthsäure vor (wenigstens soweit die betreffenden Reaktionen untersucht sind). Demgemäß wurde bei der Amino-*i*- und -terephthsäure die zweite Estersäure überhaupt nicht aus der Säure oder ihrem Neutralester erhalten, sondern nur aus den entsprechenden Nitroestersäuren. Dagegen konnte aus der Methylamino-*i*-phtalsäure die zweite Estersäure gewonnen werden, weil sie u. a. bei einigen Verseifungsreaktionen des Neutralesters als Nebenprodukt in faßbarer Menge entstand.

Bei den Acylaminoestersäuren liegt die Sache anders, da die Estersäure mit Veresterung an dem der Acylaminogruppe benachbarten Carboxyl nicht bloß bei der Halbverseifung, sondern auch bei der Einwirkung von Alkohol auf das Anhydrid oder von Jodalkyl (oder Dialkylsulfat) auf die Säure oder ihre Salze zu erwarten ist. Daher konnten aus den Säuren beide Estersäuren erhalten werden, obwohl bei ihnen die Halbverseifung nicht durch die sterische Hinderung bestimmt wird.

Physikalische Eigenschaften der Estersäuren.

Für die 4-Amino-*i*-phtalsäuren und die Aminoterephthsäuren gilt folgendes:

Auf die Fluoreszenz und vielleicht auch auf die Farbe hat die Veresterung keinen auffälligen Einfluß. Vielleicht sind alle hierhergehörigen Stoffe weiß, obwohl einige als gelb beschrieben sind. Denn es hat sich in mehreren Fällen gezeigt, daß die gelbe Farbe sehr hartnäckig anhaftet, aber durch bestimmte Operationen beseitigt werden kann.¹ Auf-

¹ Beispiele dafür bei Wegscheider und Huppert, Mon. f. Ch., 33, 145, 228 (1912). Die beobachtete Gelbfärbung würde aber in manchen Fällen anderweitig beobachteten Regelmäßigkeiten entsprechen; vgl. H. Liebermann, Habilitationsschrift, Berlin 1913, p. 53. Jedenfalls muß die Frage offen gelassen werden, ob nicht in jenen Fällen, wo ein gewöhnlich gelber Stoff durch bestimmte Operationen weiß erhalten wurde, eine polymorphe Umwandlung vorlag.

fällige Fluoreszenz tritt auf bei den Amino- und Methylamino-säuren und ihren Estern, dagegen nicht bei den dimethylierten oder acylierten Aminosäuren.¹

Die Schmelzpunkte gibt folgende Zusammenstellung:²

Stammsubstanz	Säure	<i>o</i> -Estersäure	II. Estersäure	Terephtalsäure
Substituent				Dimethylester
NH ₂	325	217	217	134
NHCH ₃	274	209	187	90
N(CH ₃) ₂	280	133	179	69
NHCOCH ₃	272	255	208	167
NCH ₃ COCH ₃ ..	216	—	—	79

Stammsubstanz	Säure	<i>o</i> -Estersäure	II. Estersäure	Isophthalsäure
Substituent				
NH ₂	337	229	225	131
NHCH ₃	298	221	245	113
N(CH ₃) ₂	285	190	180	71
NHCOCH ₃	296	265	219	126
NCH ₃ COCH ₃ ..	323	—	—	—

Aus diesen Zahlen sind etwa folgende (nicht ausnahmslos gültige) Regelmäßigkeiten zu erkennen.

Methylierung am Stickstoff drückt den Schmelzpunkt herab (mit Ausnahme der Methylierung der Methylaminoterephtalsäure, 4-Amino-*i*-phtal-1-methylestersäure und Acetamino-*i*-phtalsäure).

Acetylierung am Stickstoff erhöht den Schmelzpunkt bei jenen Estersäuren, welche das veresterte Carboxyl in *o*-Stellung zur Aminogruppe haben, und beim Aminoterephtalsäuredimethylester, drückt ihn herab bei den Säuren (Ausnahme

1 Über die Fluoreszenz acylierter und dimethylierter Aminoterephthal-ester vgl. Kauffmann und Weissel, Lieb. Ann., 393, 4, 7, 9 (1912). Bei der Zitierung von im hiesigen Laboratorium bestimmten Schmelzpunkten haben diese Autoren bisweilen Zahlen benutzt, die von uns nicht für die reinsten erhaltenen Proben, sondern für Fraktionen angegeben worden waren, wie sie eben bei der Aufarbeitung eines Versuches erhalten wurden.

2 Auf die Besonderheiten, welche die Schmelzpunkte mancher freier Säuren zeigen, ist hier keine Rücksicht genommen; siehe diesbezüglich die angegebenen Abhandlungen.

Methylamino-*i*-phtalsäure) und in geringerem Maß auch bei den Estersäuren anderer Stellung sowie bei den Dimethylestern der Amino-*i*-phtalsäure und Methylaminoterephthsäure.

Die Abkömmlinge der 4-Amino-*i*-phtalsäure haben höhere Schmelzpunkte als die entsprechenden der Aminoterephthsäure (Ausnahme Dimethylester der Amino- und Acetamino-säuren).

Von den isomeren Estersäuren der acetylierten Säuren hat diejenige den höheren Schmelzpunkt, bei der das veresterte Carboxyl der Acetaminogruppe benachbart ist. Bei den Amino- und Methylamino-säuren herrscht diesbezüglich keine Regelmäßigkeit.

Säuren mit Iminogruppe und mit Stickstoff als Glied einer offenen Kette.

Es liegen nur vereinzelte Beobachtungen vor. Baron, Remfry und J. F. Thorpe¹ haben gefunden, daß der α -Cyan- β -iminoglutarsäurediäthylester bei der Halbverseifung die Estersäure $\text{COOH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{NH}) \cdot \text{CH}(\text{CN}) \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$ gibt, deren Konstitution aus der Überführung in den Glutazincarbonsäureäthylester folgt. Dies entspricht dem Satz, daß am sterisch behinderten Carboxyl schwerer Verseifung eintritt. Die Iminogruppe spielt dabei überhaupt keine Rolle.

Beobachtungen über Bildung von Estersäuren aus Säuren mit Stickstoff als Glied einer offenen Kette sind von Vorländer und v. Schilling² an der Phenylglyzin-*o*-carbonsäure, von Vorländer und Meusel³ an der Acetphenylglyzin-*o*-carbonsäure gemacht worden. In beiden Fällen geben die Veresterung der Säure mit Alkohol und Mineralsäuren und die Halbverseifung der Regel entsprechend verschiedene Estersäuren. Im Fall der nicht acetylierten Säure wurde durch die Darstellung aus Anthranilsäureester und Chloressigsäure gezeigt, daß bei der durch Halbverseifung erhaltenen Ester-

¹ Chem. Zentr., 1905, I, 592.

² Ber. D. ch. G., 33, 553. (1900).

³ Ber., 33, 3184 (1900); Leitfähigkeitsmessungen Ber., 35, 1686 (1902), oder Z. physik. Ch., 45, 380 (1903).

säure das aromatische Carboxyl verestert ist. Dieser Konstitutionsbeweis wurde von der chemischen Fabrik von Heyden AG.¹ durch Darstellung der zweiten Estersäure aus Anthranilsäure und Chloressigester ergänzt. Die Bildung der Estersäuren verläuft daher durchwegs entsprechend dem bekannten Einfluß der sterischen Hinderungen. Das aliphatische Carboxyl ist an CH₂ gebunden und unterliegt daher keiner erheblichen sterischen Hinderung, das aromatische dagegen hat einen *o*-Substituenten. Es ist bemerkenswert, daß hier die Halbverseifung im Gegensatz zu den früher besprochenen Acetaminosäuren entsprechend dem Einfluß der sterischen Hinderung verläuft; der Stickstoff spielt hier keine Sonderrolle. Für die Estersäuren der acylierten Säure liegt kein Konstitutionsbeweis vor, da die Affinitätskonstanten in diesem Fall keinen sicheren Schluß gestatten.

Zusammenfassung.

Die Aminodicarbonsäuren und, soweit bekannt, auch andere Dicarbonsäuren, welche Iminogruppen oder Stickstoff als Glied einer offenen Kette enthalten, befolgen im allgemeinen die für die Bildung von Estersäuren geltenden Regeln. Dabei sind die Aminogruppen als sterisch hindernd, ferner die nicht substituierten oder alkylierten Aminogruppen als positivierend, die acylierten Aminogruppen als negativierend anzunehmen. Größere Unregelmäßigkeiten zeigt die Halbverseifung. Vor allem ist nicht selten der Verlauf in alkoholischer und in wässriger Lösung verschieden; dagegen macht es keinen Unterschied, ob die Verseifung durch Ätzkali oder Chlorwasserstoff bewirkt wird. Bei der Halbverseifung der acylierten Aminosäureester überwiegt der Einfluß der Stärke der Carboxyle gegenüber dem der sterischen Hinderung. Dagegen läßt sich die Halbverseifung der Ester nicht substituierter oder am Stickstoff alkylierter Aminosäuren nicht restlos auf den Einfluß der sterischen Hinderung und der Stärke der Carboxyle zurückführen, ins-

¹ Chem. Zentr., 1901, II, 382.

besondere nicht in wässriger Lösung. Bei den übrigen untersuchten Reaktionen zeigt nur die Dimethylamino-*i*-phtalsäure Unregelmäßigkeiten, und zwar bei der Einwirkung von Alkohol auf die Säure ohne Katalysator und bei der Einwirkung von Jodmethyl auf Salze. Es ist nicht undenkbar, daß alle diese Unregelmäßigkeiten (auch bei der Halbverseifung) auf die Beteiligung der Aminogruppe an diesen Reaktionen zurückgeführt werden können.

Außerdem werden die Gesetzmäßigkeiten der physikalischen Eigenschaften der Amino-*i*- und -terephthsäuren und ihrer Ester (insbesondere die der Schmelzpunkte) besprochen.

XXXIV. Abhandlung

Über Affinitätskonstanten und Veresterung der Pyridincarbonsäuren

Von
Rudolf Wegscheider

w. M. Akad.

(Vorgelegt in der Sitzung am 22. Januar 1920)

Nachdem in der vorigen Abhandlung gezeigt worden ist, die Bildung der Estersäuren von Aminodicarbonsäuren den meisten Fällen (die Halbverseifung der Neutralester ausgenommen) ziemlich regelmäßig verläuft, lag es nah, die zu aufzuwerfen, ob nicht auch die Veresterung der Pyridincarbonsäuren einheitlicher dargestellt werden kann, als es der Fall zu sein schien. Die Ergebnisse der vorliegenden Untersuchungen sind im folgenden zusammengefaßt. Die in den erhaltenen Estersäuren veresterten Carbonylgruppen durch die üblichen Bezeichnungen α , β , γ gekennzeichnet. Wenn zwei Produkte nebeneinander entstehen, so ist das eingesetzt, an erster Stelle jenes, welches wahrscheinlich in größerer Menge entsteht. Entsteht das zweite Produkt in kleinerer Menge, so ist es eingeklammert.

personales nicht in masseliger Lösung. Bei sehr geringen Konzentrationen reagieren sehr um die Dimethylaminino- β -butyrate mit den Säuren auf der Einwirkung von Alkalien mit die gleiche optische Katalyse und bei der Einwirkung von Bodenstaub auf Zellen Es ist nicht unbedenklich dass alle diese Urethansäureketten (noch bei der Hydrolyse) auf die Beliebigkeit der Aminogruppe zu dieser Reaktionen durchgeht und werden könnten.

Angerufen werden die Gesetzmäßigkeiten der physikalischen Eigenschaften der Amino- und Carboxylgruppen und ihrer Fester (insbesondere die des Schmelzpunkts) bestimmen.

Unter Berücksichtigung der Tatsache, dass der Stickstoff spielt hier keine Sonderrolle für die Konkurrenz der acetylierten Säure liegt es konstitutionell vor, da die Affinitätskonstanten in diesem Falle keinen zahlenlichen Schluss gestatten.

Zusammenfassung.

Die Aminogruppenketten und, soweit bekannt, alle Dicarbonsäuren, welche Imidogruppen oder Stickstoff im freien Ketten enthalten, befolgen im allgemeinen die Bildung von Estersäuren, welche die Aminogruppen als sterisch hindern können. Die neutralisierten oder alkalierten Aminogruppen sind in der Lage, die acetylierten Aminogruppen als noch stärkeren Säurencharakter zu verleihen, während es auch nicht selten der Verlust der Acetylgruppe auf Lösung verschieden, dagegen auf Verdunstung ab, ob die Verlängerung durch eine Aminogruppe bewirkt wird. Bei der Herstellung der Aminogruppen überwiegt der Einfluss der sterischen Hinderung gegenüber dem der sterischen Hindernis der Carboxylgruppe. Die Halbverestigung der Estersäuren führt zu einem starken Stickstoff alkalierten Ammoniumsalzen, welche auf den Einfluss der sterischen Hindernisse nicht mehr anspringen. Der Einfluss der sterischen Hinderung auf die Acetylgruppe zurückzuführen, ist möglich.

Untersuchungen über die Veresterung unsymmetrischer zwei- und mehrbasischer Säuren

XXXIV. Abhandlung

Über Affinitätskonstanten und Veresterung der Pyridincarbonsäuren

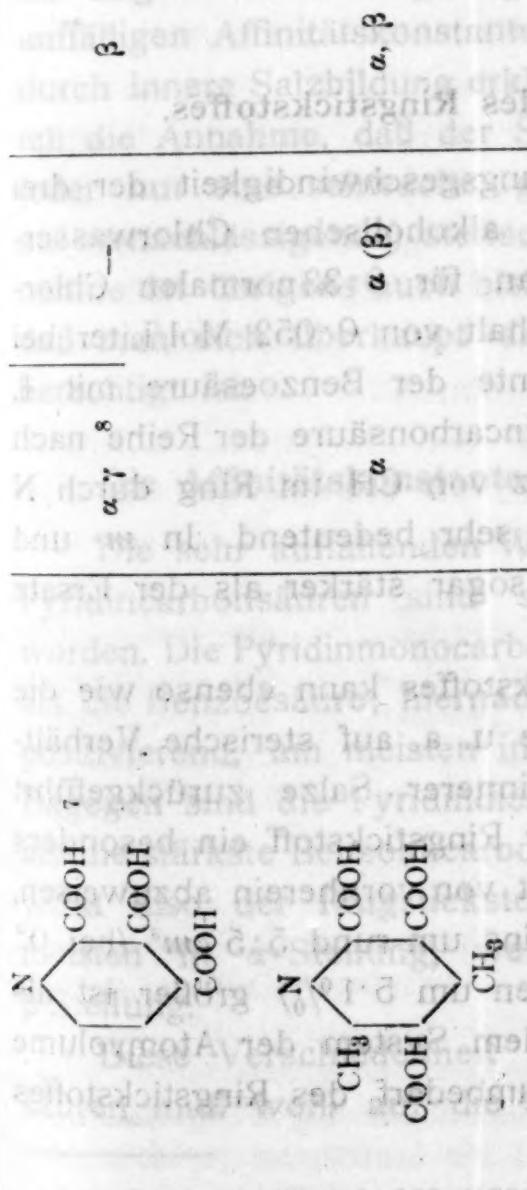
Von

Rudolf Wegscheider

w. M. Akad.

(Vorgelegt in der Sitzung am 22. Jänner 1920)

Nachdem in der vorigen Abhandlung gezeigt worden ist, daß die Bildung der Estersäuren von Aminodicarbonsäuren in den meisten Fällen (die Halbverseifung der Neutralester ausgenommen) ziemlich regelmäßig verläuft, lag es nahe, die Frage aufzuwerfen, ob nicht auch die Veresterung der Pyridincarbonsäuren einheitlicher dargestellt werden kann, als es bisher der Fall zu sein schien. Die Ergebnisse der vorliegenden Untersuchungen sind im folgenden zusammengestellt. Die in den erhaltenen Estersäuren veresterten Carboxyle sind durch die üblichen Bezeichnungen α , β , γ gekennzeichnet. Wenn zwei Produkte nebeneinander entstehen, so sind beide eingesetzt, an erster Stelle jenes, welches wahrscheinlich in größerer Menge entsteht. Entsteht das zweite sicher in kleinerer Menge, so ist es eingeklammert.



¹ Chinolinsäure: Kirpal, Mon. f. Ch., **20**, 786 (1899); **21**, 957 (1900); **22**, 361 (1901); **27**, 364 (1906); **28**, 439 (1907); **29**, 227 (1908).

² Wahrscheinlich nicht das primäre Reaktionsprodukt, sondern durch Wiederverseifung von Neutralester entstanden.
³ Auch das Jodmethyllat des Anhydrids gibt mit Alkohol Veresterung in α-Stellung.

⁴ Cinchomeronsäure: Goldschmidt und Strache, Mon., **10**, 157 (1889); Kirpal, Mon., **20**, 776 (1899); **23**, 239, 929 (1902); Kaaß, Mon., **23**, 250, 681 (1902); Ternajgo, Mon., **21**, 446 (1900).

⁵ Papaverinsäure: Goldschmidt mit Schranzhofer, Kirpal, Höngschmid, Mon., **13**, 698 (1892); **17**, 491 (1896); **24**, 685 (1903); Wegscheider, Mon., **23**, 335, 384 (1902).

⁶ Da die Reaktion bei Gegenwart von Methylalkohol bei 100° ausgeführt wurde, handelt es sich wahrscheinlich um die Einwirkung von Methylalkohol auf Papaverinsäure bei Gegenwart des aus CH₄O und CH₃J entstandenen Jodwasserstoffes.

⁷ α β γ-Pyridintricarbonsäure: Rint, Mon., **18**, 223 (1897); Kirpal, Mon., **26**, 53 (1905).

⁸ Diestersäure.

⁹ α γ-Lutidintricarbonsäure: Kirpal und Reimann, Mon., **38**, 249 (1917).

Konstitution der Estersäuren.

Chinolinsäure: Überführung beider Estersäuren in Amidsäuren und Hofmann'scher Abbau der letzteren (Kirpal).

Cinchomeronsäure: Vergleich der Reaktionen mit denen der Pyridinmonocarbonsäuren, Hofmann'scher Abbau beider Estersäuren (Kirpal); Destillation der Silbersalze (Ternajgo, Kaas).

Papaverinsäure: Die β -Estersäure wird durch Alkohol schwerer in den Neutralester übergeführt als die γ -Estersäure (Goldschmidt und Kirpal); Leitfähigkeit der Estersäuren (Wegscheider).

Pyridintricarbonsäure: Die Konstitution der β -Estersäure ist durch das Versagen des Hofmann'schen Abbaues und durch die leichte Überführbarkeit in den Neutralester wahrscheinlich gemacht, die des $\alpha\gamma$ -Diesters durch das Fehlen der Reaktion mit Ferrosulfat (Kirpal).

Lutidintricarbonsäure: Die Formel der α -Estersäure beruht auf dem Hofmann'schen Abbau und der Nichtveresterbarkeit durch alkoholischen Chlorwasserstoff, die der β -Estersäure auf der leichten Veresterbarkeit und schwierigen Verseifbarkeit.

Der sterische Einfluß des Ringstickstoffs.

Kailan¹ hat die Veresterungsgeschwindigkeit der drei Pyridinmonocarbonsäuren durch alkoholischen Chlorwasserstoff untersucht. Bezeichnet man für 0·33 normalen Chlorwasserstoff und einen Wassergehalt von 0·052 Mol/Liter bei 25° die Geschwindigkeitskonstante der Benzoësäure mit 1, so geben die α -, β - und γ -Pyridincarbonsäure der Reihe nach 0·056, 0·167, 0·343. Der Ersatz von CH im Ring durch N verzögert also die Veresterung sehr bedeutend. In *m*- und *p*-Stellung wirkt dieser Ersatz sogar stärker als der Ersatz von CH durch C(NH₂).

Diese Wirkung des Ringstickstoffs kann ebenso wie die der substituierenden NH₂-Gruppe u. a. auf sterische Verhältnisse oder auf die Bildung innerer Salze zurückgeführt werden. Die Annahme, daß der Ringstickstoff ein besonders großes Volum einnehme, ist nicht von vornherein abzuweisen, da z. B. das Molvolum des Pikolins um rund 5·5 cm³ (bei 0° um 6·2%, bei den Siedepunkten um 5·1%) größer ist als das des isomeren Anilins. In dem System der Atomvolume von I. Traube kommt der Raumbedarf des Ringstickstoffes

¹ Mon. f. Ch., 28, 705 (1907).

dadurch zum Ausdruck, daß für einen C_6 -Ring 8·1 Einheiten abgezogen werden, für einen stickstoffhaltigen Ring dagegen nicht. Aber der Unterschied zwischen den Anilinen und den Pyridinen kann daher kommen, daß der Aminstickstoff ein besonders kleines Volum hat, entsprechend den Kopp'schen Atomvolumen. Es ist also die Annahme möglich, daß der Ringstickstoff kein wesentlich größeres oder sogar ein kleineres Volum einnimmt als ein CH-Glied des Benzolringes. Diese Annahme wird dadurch gestützt, daß das Molvolum des Benzols um 6 bis 7% größer ist als das des Pyridins.

Schreibt man dem Ringstickstoff kein besonders großes Volum zu, so kann die sehr geringe Veresterungsgeschwindigkeit der Pikolinsäure durch innere Salzbildung erklärt werden. Im folgenden wird gezeigt werden, daß auch die sehr auffälligen Affinitätskonstanten der Pyridinmonocarbonsäuren durch innere Salzbildung erklärt werden können. Somit mache ich die Annahme, daß der Stickstoff des Pyridinringes keine (oder nur eine schwache, gegenüber der von Substituenten zu vernachlässigende) sterische Hinderung ausübt. Diese Annahme ist übrigens auch bisher immer gemacht worden, ohne daß man sich überhaupt die Frage vorgelegt hätte, ob sie berechtigt ist.

Die Affinitätskonstanten der Pyridincarbonsäuren.

Die sehr auffallenden Werte der Affinitätskonstanten der Pyridincarbonsäuren sind schon von Ostwald¹ erörtert worden. Die Pyridinmonocarbonsäuren sind schwächere Säuren als die Benzoësäure; hiernach erscheint der Ringstickstoff als positivierend, am meisten in α -, am wenigsten in β -Stellung. Dagegen sind die Pyridindicarbonsäuren alle stärkere Säuren als die stärkste Benzoldicarbonsäure (die Phtalsäure); in ihnen wirkt also der Ringstickstoff negativierend, und zwar am meisten in α -Stellung, weniger in γ -, am wenigsten in β -Stellung.

Diese Verschiedenheit zwischen Mono- und Dicarbonsäuren muß wohl auf die Störungen zurückgeführt werden,

¹ Z. physik. Ch., 3, 385 (1889).

welche bei stickstoffhaltigen Säuren die einfachen Gesetzmäßigkeiten verdecken können. Hierfür gelten alle Betrachtungen, die ich bezüglich der Aminosäuren dargelegt habe.¹ Die Störungen sind die innere Salzbildung und die Anlagerung von Wasser unter Übergang des Stickstoffs in den fünfwertigen Zustand.² Die innere Salzbildung kann nur eine Verkleinerung der Konstante bewirken; aber dieser Einfluß kann jeden beliebigen Betrag erreichen.³ Ob die Hydratbildung die Dissoziationskonstante vergrößert oder verkleinert, hängt davon ab, ob $\equiv \text{NH}(\text{OH})$ stärker oder schwächer negativierend wirkt als $\equiv \text{N}$. Hierüber ist nichts bekannt. Aber jedenfalls ist es nicht wahrscheinlich, daß sich die elektrochemische Wirkung dieser beiden Gruppen außerordentlich stark unterscheidet. Das wäre aber erforderlich, wenn auf diesem Weg das verschiedene Verhalten der Pyridinmono- und -dicarbonsäuren erklärt werden sollte. Somit darf in erster Annäherung angenommen werden, daß die Verhältnisse bei den Pyridincarbonsäuren durch die innere Salzbildung zu erklären sind. Daraus folgt aber, daß bei den Monocarbonsäuren, die unverhältnismäßig kleine Affinitätskonstanten haben, die Störungen durch innere Salzbildung viel größer sind als bei den Dicarbonsäuren. Man wird daher vorläufig annehmen dürfen, daß der Ringstickstoff negativierend wirkt und daß der Einfluß der Stellung die von Ostwald angegebene Reihenfolge einhält.

Natürlich wird die innere Salzbildung auch bei den zweibasischen Säuren Störungen hervorrufen. Dies wird z. B. durch den von Ostwald hervorgehobenen Umstand wahrscheinlich gemacht, daß die *i*-Cinchomeronsäure eine größere Dissoziationskonstante hat als die Chinolinsäure. Die Carboxyle befinden sich in beiden Säuren in gleicher Stellung zum Stick-

¹ Mön. f. Ch., 26, 1265 (1905).

² Letztere Störung ist zur Erklärung abnormer Dissoziationskonstanten schon von Bredig (Z. physik. Ch., 13, 312 [1894]) in Betracht gezogen worden.

³ Darum ist auch die mit der Bildung aus Aminonikotinsäure im Widerspruch stehende Änderung der Konstitutionsformel der α -Oxynikotinsäure, die Ostwald (a. a. O., 387) auf Grund der Leitfähigkeit für nötig hielt, nicht erforderlich.

stoff, sind aber in der zweiten benachbart, in der ersten nicht; es wäre daher nach den sonstigen Analogien zu erwarten, daß die Chinolinsäure die größere Konstante hat. Auch der Umstand, daß der Ringstickstoff in β -Stellung am wenigsten negativierend zu wirken scheint, könnte eine Folge der inneren Salzbildung sein. Denn bei den Pyridincarbonsäuren zeigt sich eine ausgesprochene Neigung zur Bildung von β -Betainen. Freilich muß dem gegenüber bemerkt werden, daß bei der hier zugrunde gelegten Annahme vom Einfluß der Salzbildung von den Pyridinmonocarbonsäuren die α -Säure die weitestgehende Salzbildung zeigt. Über diese Schwierigkeit kann man aber durch die durchaus mögliche Annahme hinwegkommen, daß die Ringbildung bei Nitrilsäuren und Ammoniumhydroxydsäuren nach verschiedenen Gesetzen erfolgt.

Die Zulässigkeit der Annahme, daß die Unregelmäßigkeiten bei den Pyridincarbonsäuren durch innere Salzbildung hervorgerufen werden, geht am besten daraus hervor, daß sie bis zu einem gewissen Grad sogar in groben Zügen die Darstellung der Affinitätskonstanten auf Grund des Faktoren gesetzes gestattet. Natürlich können die mit Hilfe der Faktoren berechneten Konstanten nur dann mit den gefundenen übereinstimmen, wenn keine innere Salzbildung eintritt. Wohl aber dürfen die gefundenen Konstanten nicht größer sein als die berechneten, außer in jenen Fällen, wo auch sonst die Faktorenregel versagt, also bei Häufung der Substituenten. Dieser letztere Fall tritt allerdings bei den Pyridincarbonsäuren leicht ein, wenn man auch das Vorhandensein des Ringstickstoffes als eine Substitution (Ersatz einer CH-Gruppe des Benzolringes durch N) betrachtet.

Ich nehme also an, daß den Pyridinmonocarbonsäuren bei Fehlen der inneren Salzbildung folgende Affinitätskonstanten zukommen: α -Säure 0·14, β -Säure 0·025, γ -Säure 0·08.¹ Setzt man die Affinitätskonstante der Benzoësäure zu

¹ Diese Zahlen sind in folgender Weise entstanden: Zunächst wurden die Faktoren für Ringstickstoff und Carboxyl berechnet, welche zur Darstellung der fünf von Ostwald gemessenen Pyridindicarbonsäuren erforderlich sind. Dabei zeigte sich, daß die Faktoren für COOH in *m*- und *p*-Stellung ungefähr ebenso herauskommen wie bei aromatischen Säuren, dagegen in *o*-Stellung viel kleiner. Die letztere Erscheinung wurde als Störung aufgefaßt und daher angenommen, daß für COOH in Pyridincarbonsäuren allgemein dieselben Faktoren gelten wie in aromatischen Säuren. Die Annahme

0·006, so heißt das mit anderen Worten, daß der Ersatz einer CH-Gruppe in der Benzoësäure durch N folgende Faktoren gibt: *o*-Stellung 23·3, *m*-Stellung 4·17, *p*-Stellung 13·3.

Ferner nehme ich an, daß in der Regel für Substituenten in Pyridincarbonsäuren dieselben Faktoren gelten wie in Benzolcarbonsäuren.

Im folgenden sind die von mir zusammengestellten Faktoren¹ benutzt, ferner für $f(\text{COOC}_2\text{H}_5, m)$ der Wert für COOCH_3 in *m*-Stellung 2·13.² $f(\text{COOC}_2\text{H}_5, p)$ wurde zu 2·41 geschätzt. Für den in der Papaverinsäure auftretenden Veratroylrest — $\text{CO.C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3)_2$ sind Faktoren nicht bekannt. Ich nehme dafür in *o*-Stellung den Faktor der Benzoylgruppe, der sich aus der Messung von Flaschner³ zu 6 ergibt. In *m*-Stellung nehme ich 1·2 an, was dem Verhältnis der *o*- und *m*-Stellung bei COOCH_3 entspricht. Doch ist diese Wahl etwas willkürlich, da andere Substituenten andere Verhältnisse geben würden.

Eine Ausnahme muß jedoch für die Methylgruppe (wahrscheinlich auch für andere Alkyle) gemacht werden, deren stark negativierende Wirkung in Pyridincarbonsäuren Ostwald bereits erwähnt hat. Ich setze $f(\text{CH}_3, o) = 2 \cdot 4$, $f(\text{CH}_3, m) = f(\text{CH}_3, p) = 1 \cdot 2$.

Folgende Zusammenstellung enthält die so berechneten Affinitätskonstanten und daneben in Klammern die von Ostwald oder den bei der Esterbildung genannten Autoren gefundenen Werte. In Fällen, bei denen eine beträchtliche innere Salzbildung anzunehmen ist, ist die Stellung des zur Salzbildung verwendeten Carboxyls angegeben. Bei mehrbasischen Säuren sind auch die berechneten Konstanten der einzelnen Carboxyle angeführt.⁴

eines wesentlich höheren Faktors für COOH in *o*-Stellung erforderte dann eine Herabsetzung der aus der erwähnten Rechnung folgenden Konstanten der Pyridinmonocarbonsäuren (0·157, 0·032, 0·10).

¹ Mon. f. Ch., 23, 290 (1902).

² Wegscheider, Mon. f. Ch., 37, 225 (1916).

³ Mitgeteilt von H. Meyer, Mon. f. Ch., 28, 1237 (1907).

⁴ Über die Zusammensetzung der Affinitätskonstanten mehrbasischer Säuren aus den Konstanten der einzelnen sauren Gruppen und ihren Zusammenhang mit den Konstanten der Estersäuren siehe Wegscheider, Mon. f. Ch., 16, 153 (1895); 23, 303, 346, 618 (1902); 26, 1045 (1905); 37, 223, 261 (dreibasische Säuren) (1916).

Pikolinsäure 0·14 (0·0003, α ; der Zahlenwert ist unzuverlässig, weil das Fallen der Konstante mit der Verdünnung auf eine Betätigung des amphoteren Charakters deutet, aber jedenfalls klein), Nikotinsäure 0·025 (0·00137, β), *i*-Nikotinsäure 0·08 (0·00109, γ), Chinolinsäure $1\cdot43 + 0\cdot25 = 1\cdot68$ (0·30, α), deren α -Methylestersäure 0·28 (0·265), β -Estersäure 1·54 (0·138, α), Lutidinsäure $0\cdot33 + 0\cdot19 = 0\cdot52$ (0·60), *i*-Cinchomeronsäure $0\cdot36 + 0\cdot065 = 0\cdot43$ (0·43), Cinchomeronsäure $0\cdot25 + 0\cdot82 = 1\cdot07$ (0·21, γ), deren β -Methylestersäure 0·88 (0·0665, γ), γ -Estersäure 0·28 (0·0666, β), $\beta\beta'$ -Pyridindicarbonsäure $0\cdot06 + 0\cdot06 = 0\cdot12$ (0·15), α -Methyl-pyridin- $\beta\beta'$ -dicarbonsäure $0\cdot14 + 0\cdot07 = 0\cdot21$ (0·20), $\alpha\alpha'$ -Dimethyl- $\beta\beta'$ -pyridindicarbonsäure $0\cdot17 + 0\cdot17 = 0\cdot34$ (0·34), $\alpha\gamma$ -Dimethyl- $\beta\beta'$ -pyridindicarbonsäure $0\cdot34 + 0\cdot17 = 0\cdot51$ (0·55), α -Oxy- $\beta\alpha'$ -pyridindicarbonsäure $1\cdot11 + 0\cdot53 = 1\cdot64$ (1·67), Papaverinsäure $1\cdot53 + 0\cdot98 = 2\cdot51$ (0·9, β), deren β -Methylestersäure 1·06 (0·39, γ), γ -Estersäure 1·65 (0·61, β), $\alpha\beta\gamma$ -Pyridintricarbonsäure $3\cdot42 + 2\cdot6 + 1\cdot95 = 8\cdot0$ (2·2, α ?), $\alpha'\gamma$ -Lutidin- $\alpha\beta\beta'$ -tricarbonsäure $5\cdot40 + 1\cdot75 + 0\cdot90 = 8\cdot05$ (die Leitfähigkeit ist gemessen, aber die Konstante der ersten Stufe nicht berechnet; sie kann in der Gegend von 10 liegen), deren α -Äthylestersäure $1\cdot58 + 0\cdot83 = 2\cdot41$ (4·4),¹ β -Äthylestersäure $4\cdot86 + 0\cdot80 = 5\cdot66$ (6·7, von mir mit $\mu_\infty = 374$ gerechnet), $\alpha\beta$ -Diäthylestersäure 0·74 (1·8, von mir mit $\mu_\infty = 373$ gerechnet).

Wesentlich zu klein sind die berechneten Konstanten nur in wenigen, durch Häufung der Substituenten ausgezeichneten Fällen (α -Äthyl- und $\alpha\beta$ -Diäthylestersäure der Lutidintricarbonsäure). Eine erhebliche Anzahl von Säuren zeigt ziemlich gute Übereinstimmung zwischen Rechnung und Versuch (Chinolin- α -estersäure, Lutidinsäure, *i*-Cinchomeronsäure, $\beta\beta'$ -Pyridindicarbonsäure und ihre drei Methylabkömmlinge, α -Oxy- $\beta\alpha'$ -pyridindicarbonsäure, Lutidintricarbonsäure und deren β -Estersäure, zusammen 10 Fälle). In den übrigen 12 Fällen ist die berechnete Konstante zu groß, entsprechend der inneren Salzbildung. Es muß angenommen werden, daß innere Salzbildung in allen drei Stellungen der Carboxylgruppe möglich ist und bei Dicarbonsäuren dann eintritt, wenn zwei Carboxyle benachbart sind.

¹ Von mir unter Berücksichtigung der zweistufigen Dissoziation mit $\mu_\infty = 374$, $H = 346$, $I_{2A} = 45$ aus den Werten für $v = 32$ und $v = 1024$ nach Mon. f. Ch., 26, 1235 (1905), Formel IV, roh gerechnet. Die Konstante der zweiten Stufe wird $s = 0\cdot00106$. Aus $v = 32$ und $v = 2048$ würde $k = 0\cdot041$, $s = 0\cdot0015$ folgen.

Bei den mehrbasischen Säuren muß auf Grund der gemachten Annahmen noch eine weitere Forderung erfüllt werden. Es kann nämlich nur ein Carboxyl durch Salzbildung verbraucht werden. Man kann daher erwarten, daß eine Dicarbonsäure keine kleinere Affinitätskonstante haben kann als die für ihr schwächeres Carboxyl berechnete, eine Tricarbonsäure keine kleinere als die Summe ihrer zwei schwächeren Carboxyle. Das trifft auch angenähert zu, wenn auch immerhin die Cinchomeronsäure eine deutliche Unterschreitung dieses Wertes zeigt. Eine Ausnahme bildet die Pyridintricarbonsäure, wohl wegen der gehäuften Substituenten. Unerklärbar ist eine solche Unterschreitung nicht. Denn es ist wohl denkbar, daß der durch innere Salzbildung veränderte Stickstoff schwächer negativierend wirkt als der dreiwertige normale Stickstoff des Pyridinringes.

Prüfung der Veresterungsregeln.

Auf Grund der vorstehenden Darlegungen wird angenommen, daß der Ringstickstoff keinen erheblichen sterischen Einfluß hat und negativierend wirkt (am stärksten in α -Stellung, am schwächsten in β -Stellung).

Die *Einwirkung von Alkoholen auf die Säure* mit oder ohne Katalysator verläuft in den ausreichend untersuchten drei Fällen entsprechend der Regel. Die Chinolinsäure kommt nicht in Betracht, sowohl weil die gemachten Annahmen keine Voraussage gestatten, als auch, weil die erhaltene Estersäure wahrscheinlich nicht das primäre Reaktionsprodukt ist.

Einwirkung von Alkohol auf die Anhydride. Mißt man die Stärke der Carboxyle einer mehrbasischen Säure durch die Affinitätskonstanten jener Estersäuren, in denen nur ein Carboxyl frei ist, so folgt aus der Regel, daß das stärkere Carboxyl verestert wird, der Schluß, daß die entstehende Estersäure eine kleinere Affinitätskonstante haben muß als die isomere. Das trifft bei der Papaverinsäure und Lutidintricarbonsäure zu, bei letzterer insofern, als beide Ester-

säuren entstehen und ungefähr gleich stark sind (Affinitätskonstante gefunden 4:4 und 6:7), dagegen, wie Kirpal¹ mit Recht hervorgehoben hat, nicht bei der Chinolinsäure und auch insofern nicht bei der Cinchomeronsäure, als die Einwirkung des Alkohols auf das Anhydrid nur eine Estersäure gibt, während die beiden Estersäuren ungefähr gleiche Dissoziationskonstanten haben.

Der Schluß von den Affinitätskonstanten der Estersäuren auf die Stärke der Carboxyle in der Säure ist aber nur zulässig, wenn die Veresterung lediglich im Ersatz von Wasserstoff durch Alkyl besteht, ohne daß eine sonstige chemische Änderung (z. B. tautomere Umwandlung, Veränderung des Betrages der inneren Salzbildung oder der stereochemischen Konfiguration der Molekel) eintritt. Tritt keine solche Störung ein, so ist die Affinitätskonstante einer zweibasischen Säure ungefähr gleich der Summe der Konstanten der beiden isomeren Estersäuren, die einer dreibasischen Säure gleich der Summe der Konstanten der drei isomeren Diestersäuren oder der halben Summe der Konstanten der drei isomeren Monoestersäuren. Dieser Bedingung genügen die Chinolinsäure und insbesondere die Cinchomeronsäure nicht.

Es sollen nun angenommen werden, daß die Stärke der einzelnen Carboxyle durch die Dissoziationskonstanten bestimmt wird, die ihnen zukommen würden, wenn sie nicht durch die erwähnten Störungen (tautomere Umwandlungen u. dgl.) verändert sind.² Wenn die erwähnten Störungen vorliegen, können diese Werte nicht durch den direkten Versuch ermittelt, sondern nur aus bekannten Gesetzmäßigkeiten abgeleitet werden. Legt man nun die im vorigen gemachten Annahmen über die Gesetzmäßigkeiten der Affinitätskonstanten der Pyridincarbonsäuren zugrunde, so erhält man folgendes Bild:

¹ Mon. f. Ch., 28, 443, 445 (1907).

² Vgl. Wegscheider, Mon. f. Ch., 18, 432 (1897).

		Stellung	Affinitätskonstante	Veresterung
Chinolinsäure	α	1·43	Hauptprodukt	
Cinchomeronsäure	β	0·25	nein	
Papaverinsäure	β	1·53	Hauptprodukt	
Pyridintricarbonsäure ..	β	2·6	ja	
Lutidintricarbonsäure ..	α	5·40	ja	
			Zweites Carboxyl	
Chinolinsäure	β	0·25	Nebenprodukt	
Cinchomeronsäure	γ	0·82	ja	
Papaverinsäure	γ	0·98	Nebenprodukt	
Pyridintricarbonsäure ..	γ	1·95	nein	
Lutidintricarbonsäure ..	β	1·75	ja	

Bei der Pyridintricarbonsäure ist angenommen, daß die Wasserabspaltung aus den Carboxylen β und γ erfolgt. Das steht im Einklang damit, daß die Anhydrosäure durch Abspaltung von Kohlendioxyd in Cinchomeronsäureanhydrid übergeht, wenn auch hierin, wie Kirpal mit Recht bemerkt, kein vollgültiger Beweis für die Konstitution der Anhydrosäure erblickt werden kann. Bei der Lutidintricarbonsäure ist Anhydridbildung zwischen den benachbarten Carboxylen angenommen.

Bei der Lutidintricarbonsäure fehlen Angaben über das Mengenverhältnis der entstehenden isomeren Estersäuren. Die übrigen Fälle entsprechen durchwegs der Regel, daß vorwiegend das stärkere Carboxyl verestert wird.¹ Allerdings zeigt sich kein Zusammenhang zwischen dem Nachweis der zweiten Estersäure als Nebenprodukt und dem Unterschied der Affinitätskonstanten der beiden Carboxyle. Aber diesem Umstand kann keine Bedeutung beigemessen werden. Denn es hängt von den Eigenschaften der Estersäuren ab, ob die in geringerer Menge entstehende leichter oder schwerer isoliert werden kann.

Die Veresterung mit Halogenalkyl sollte dieselbe Estersäure geben wie die Einwirkung von Alkohol auf das Anhydrid. Das ist in dem einzigen untersuchten Fall (bei der

¹ Auch bei der Lutidintricarbonsäure ist dies wahrscheinlich. Ester-

Papaverinsäure) nicht der Fall. Aber es ist in diesem Fall sehr wahrscheinlich, daß bei der Einwirkung von Jodmethyl auf die Säure nicht das primäre Reaktionsprodukt gefaßt wurde.

Halbverseifung. Die Regel, daß die Einwirkung von Alkohol auf die Säure und die Halbverseifung des Neutralesters isomere Estersäuren gebe, wird bei der Halbverseifung des Chinolinsäureesters mit wässriger Salzsäure vielleicht, bei der des Papaverinsäureesters mit alkoholischem Kali wahrscheinlich durchbrochen. Über die Verseifung des Cinchomeronsäureesters gestatten die hier gemachten Annahmen keine Voraussage.

Überblick. Im ganzen bestätigen sich unter den hier gemachten Annahmen auch bei den Pyridincarbonsäuren die für die Bildung der Estersäuren aufgestellten Regeln. Nur bei der Halbverseifung stellen sich, wie schon in mehreren Fällen und insbesondere auch bei den Aminocarbonsäuren gefunden wurde, Ausnahmen ein.

Die Beobachtungen von Mumm und Hüneke¹ an der $\alpha\alpha'$ -Dimethylcinchomeronsäure sind nicht berücksichtigt, weil die Konstitution der Estersäuren nicht feststeht. Sie haben die eine Estersäure aus dem Anhydrid mit Alkohol, die andere durch Halbverseifung mit alkoholischem Kali oder wässriger Salzsäure erhalten. Es ist von Interesse, daß hier (im Gegensatz zu manchen Aminosäuren²) das Lösungsmittel keinen Einfluß auf den qualitativen Reaktionsablauf hat. Ich habe mich früher³ den Annahmen von Mumm und Hüneke über die Konstitution der Estersäuren mit Rücksicht auf die Bildung der einen durch Halbverseifung angeschlossen. Im Hinblick darauf, daß gerade die Halbverseifung bei den stickstoffhaltigen Säuren viele Unregelmäßigkeiten zeigt, muß ich aber jetzt die Konstitutionsfrage als völlig unentschieden betrachten. Nach den hier entwickelten Gesichtspunkten wird es sogar wahrscheinlich, daß die Veresterung des Anhydrids in γ -Stellung erfolgt, da sich die Affinitätskonstante des β -Carboxyls zu 0.73, die des γ -Carboxyls zu 1.17 berechnet. Dann würde bei der Halbverseifung die β -Estersäure entstehen, also der Einfluß der sterischen Hinderung durch andere Einflüsse überdeckt werden.

¹ Ber. D. ch. G., 50, 157 (1917).

² Siehe die vorige Abhandlung.

³ Ber. D. ch. G., 51, 1478 (1918).

Zusammenfassung.

1. Unter der Annahme, daß die regellos erscheinenden Affinitätskonstanten der Pyridincarbonsäuren durch innere Salzbildung beeinflußt sind, wird gezeigt, daß diese Konstanten mit der Ostwald'schen Faktorenregel in demselben Umfang wie bei aromatischen Säuren in Einklang gebracht werden können. In der Regel können für Substituenten dieselben Faktoren verwendet werden wie bei aromatischen Säuren. Für die Methylgruppe sind jedoch größere Faktoren zu wählen.

2. Es wird gezeigt, daß die Bildung der Estersäuren der Pyridincarbonsäuren sich in der Regel den sonst geltenden Gesetzen fügt, wenn man dem Ringstickstoff keinen sterischen Einfluß zuschreibt und die Stärke der Carboxyle als durch die passend ausgestaltete Faktorenregel gegeben ansieht. Nur die Halbverseifung zeigt wie in vielen anderen Fällen Abweichungen.

aus den Carbonylen β und γ folgt. Das steht für die Ausbildung einer Hydroxylgruppe durch Kontraktion von Käpfchenoxyd zu Cyclohexenoxid. Die Beobachtung vor der γ -Kohlenstoff-Gruppe ist der Hintergrund der Bemerkung, dass die Kontraktion des γ -Cyclohexenoxids eine Tatsache ist, die sich auf die Kontraktion des α -Cyclohexenoxids nicht auswirkt. Diese Beobachtung ist ein Beispiel für die Tatsache, dass die Kontraktion eines α -Cyclohexenoxids nicht auf die Kontraktion des γ -Cyclohexenoxids übertragen wird.

Die Verzweigung ist *Halogennitroso- α -dihydroxy-*
stirene, geben wie die Entwicklung eines Apparates
hydrid. Das ist in dem einzigen (1918) Ber. D. chem. Ges. 51, 1478

Zur Kenntnis der Hydrazone und Azine

Erster Teil

Gefärbte Ketazine

Von

Otto Gerhardt

Aus dem Chemischen Laboratorium der Hochschule für Bodenkultur

(Vorgelegt in der Sitzung am 22. Jänner 1920)

Aldazine und Ketazine, die Endprodukte der Einwirkung von Hydrazin auf Aldehyde und Keton, bilden sich mit stark voneinander verschiedener Geschwindigkeit aus den Komponenten. Die Aldazine werden meist erhalten aus äquimolekularen Mengen von Aldehyd und Hydrazinhydrat, bei den Ketonen hingegen bleibt die Reaktion mit Ausnahme der aliphatischen Ketone beim Hydrazen stehen. Die aromatischen Ketazine lassen sich nur durch Oxydation des Aminowasserstoffes mit Jod oder durch Erhitzen des gebildeten Hydratzons mit einem weiteren Molekül Keton darstellen.

Von aliphatischen Aldehyden und Ketonen wurden bisher relativ wenige Azine untersucht, die aromatischen Azine haben neutralen Charakter und sind in der Aldehydreihe ebenso wie die rein aliphatischen Vertreter leicht zerlegbar, in der Ketonreihe jedoch relativ sehr beständig.

Da sie im Molekül die chromophore Gruppe Azomethylen >C=N- in gedoppelter Form enthalten, sind ihre aromatisch substituierten Vertreter meist gefärbt. Nun ist Azomethylen ebenso wie Carbonyl ein unselbständiger Chromophor und muß daher trotz seines gepaarten Auftretens nicht in allen

Fällen Eigenfarbe erzeugen. Zum Auftreten einer solchen ist in diesem Falle oft noch das Vorhandensein einer auxochromen Gruppe oder auch besonders dichte Lagerung der Atome im Molekül notwendig.

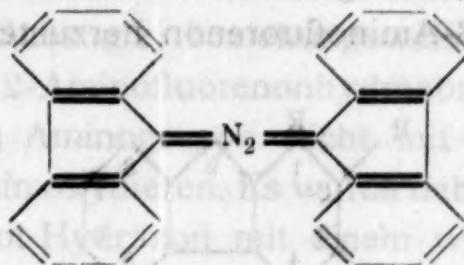
Diese Tatsache bietet auch eine Erklärung für den Umstand, daß Benzophenonketazin (siehe die folgende Tabelle) farblos ist, indes das um zwei Phenylgruppen ärmere Benzaldazin goldgelb, sowie Acetophenon- und das gemischte Ketazin aus Benzophenon und Azeton, das eine hellgelb, das andere grünlich-gelb gefärbt sind. Daß das Benzophenon-Ketazin andererseits doch chromogene Eigenschaften zeigt, erweist sich an dem Azin aus Michler's Keton, das kräftig braunrot gefärbt ist und dessen Lösungen schwach tingierende Eigenschaften zeigen.

Andrerseits wirkt Benzophenon farberhöhend, wenn es an die Stelle eines Benzilkomplexes im Benzilketazin tritt, wie sich an dem aus Benzil und Benzophenonhydrazon erhältlichen gemischten Azin erweist, das heller gelb gefärbt ist als das Benzilketazin. Durch Eintritt der auxochromen $-N=(CH_3)_2$ -Gruppe wird die Farbe ins Chromgelbe vertieft, wie das aus dem Hydrazon von Michler's Keton und Benzil erhältliche Azin beweist.

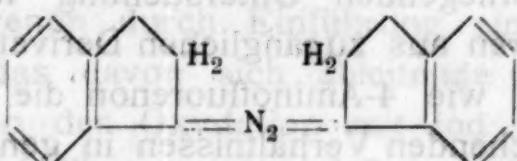
Gar nicht hingegen stimmt das Verhalten der substituierten Benzaldazine mit den Regeln der Auxochrom- und Chromophortheorie überein, denn das Azin des Salizylaldehyds (J. p., 39, p. 48) ist farblos, obwohl es eine auxochrome Hydroxylgruppe enthält, das Piperonalazin indes wieder schwach gelb, obwohl auxochrome Eigenschaften der am Benzolring haftenden Oxy-methylengruppe bisher nicht bekannt waren. Es finden sich somit in den Beziehungen zwischen Farbe und Konstitution der Azine keine strengen Gesetzmäßigkeiten.

Besonders auffallend ist unter den Azinen dasjenige des Fluorenons, das tiefrote Eigenfarbe zeigt; an ihm zeigt sich der Einfluß der dichteren Lagerung der Atome im Molekül, aber außerdem ergibt sich aus der Betrachtung seines Formelbildes, daß in ihm bei Annahme der Kekule'schen Benzolformel ein System gekreuzter Doppelbindungen auftritt, die ebenso wie in den Fulvenen neben dem Vorhandensein der

Azomethylengruppe und der dichteren Lagerung die einander verstärkenden Ursachen für die tiefe Eigenfarbe des Azins sind:



In Übereinstimmung mit der eben dargelegten Anschauung ist das Ketazin des β -Hydrindons,

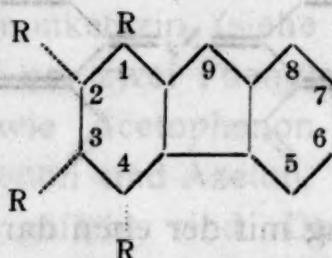


da bei sonst sehr ähnlicher Konstitution die gekreuzten Doppelbindungen fehlen, bloß schwach rosenrot gefärbt, ebenso wie das schon länger bekannte Alpha-Hydrindonketazin (Soc., 71, p. 250), das schwach gelblich gefärbt ist.

Der Eintritt auxochromer Gruppen in das Molekül dieses Ketazins ließ nun Farbvertiefung, wahrscheinlich auch Farbstoffbildung erwarten; um letztere Frage zu entscheiden, bedurfte es allerdings noch der Herstellung wasserlöslicher Derivate, um die erhaltenen Körper auf ihre tingierenden Eigenschaften zu prüfen. Letzteres gelang indes nicht, da sulfo- oder carbonsaure Salze der Ketazine weder direkt noch indirekt erhältlich waren.

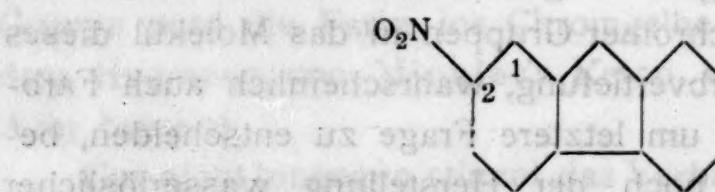
Es ist nun bereits eine beträchtliche Anzahl amido- und auch oxysubstituierter Fluorenone bekannt. Von diesen waren alle jene für den Zweck der vorliegenden Untersuchung tauglich, welche die Amido-, beziehungsweise Oxygruppe in der die Farbvertiefung, beziehungsweise Farbstoffbildung begünstigenden Meta- oder Parastellung zur chromophoren $>\text{C}=\text{O}$ -, beziehungsweise $>\text{C}=\text{N}$ -Gruppe enthielten, somit 2-, 3- oder 4-Amino-, beziehungsweise Oxyfluorenon (siehe nachfolgende Formel). Dargestellt hiervon waren bislang 2-Aminofluorenon von Diels (Ber., 34, p. 1758 ff.), 2-Oxyfluorenon (derselbe) und 4-Aminofluorenon von Graebe und Schestakow (Ann., 284,

p. 310 ff.). Von 3-substituierten Fluorenonen war bisher bloß das 3-Nitrofluorenon bekannt, dargestellt von Schmidt (Ber., 41, p. 3691 ff., beziehungsweise C., 1908, II, 1870), aus dem durch Reduktion 3-Aminofluorenon herzustellen leicht möglich erschien.



Bei der vorliegenden Untersuchung wurden bloß die direkt vom Fluoren aus zugänglichen Derivate angewandt, da ebenso 3-Nitro-, wie 4-Aminofluorenon die Anwendung von unter den herrschenden Verhältnissen in genügenden Mengen nicht erreichbaren Ausgangsmaterialien, wie Phenanthrenchinon (l. c.) und Hydroxylaminhydrochlorid (l. c.) erforderten.

Diels (l. c.) war durch Oxydation des aus Fluoren leicht erhältlichen 2-Nitrofluorens



mit Eisessig-Chromatgemisch zum 2-Nitrofluorenon unter Erzielung fast quantitativer Ausbeute gelangt und hatte aus diesem durch Reduktion mit Schwefelwasserstoff in alkoholisch-ammoniakalischer Lösung 2-Aminofluorenon in 60-prozentiger Ausbeute gewonnen, einen tiefroten Körper, der indes noch keine tingierenden Eigenschaften zeigt.

Stellt man nun zunächst aus 2-Nitrofluorenon das Hydrazon und aus diesem durch Oxydation mit Jod das Ketazin dar, so erhält man dieses als ein hellbraun gefärbtes Pulver, das in Lösung ebensolche Farbe zeigt. In diesem Falle tritt also Farberhöhung ein, eine Tatsache, die indes mit der vorliegenden Frage nicht im direkten Zusammenhange steht, da die Nitrogruppe stets als Chromophor auftritt. Immerhin aber ist ihre hier farberhöhende Wirkung als interessant zu vermerken.

Vom Nitrofluorenon ausgehend, wurde nun weiterhin versucht, das Ketazin des 2-Aminofluorenons, beziehungsweise des Dimethyl-2-Aminofluorenons darzustellen, um jenes auf Eigenfarbe sowie auf das eventuelle Auftreten tingierender Eigenschaften in Substanz, beziehungsweise bei seinen Derivaten zu prüfen. 2-Aminofluorenonhydrazon läßt sich wegen der ungeschützten Aminogruppe nicht mit Jod zu dem entsprechenden Ketazin oxydieren. Es wurde daher versucht, durch Erhitzen von 1 Mol Hydrazon mit einem weiteren Mol Keton unter Druck zum Ketazin zu gelangen. Auch dies erwies sich als nicht durchführbar, da bei Durchführung der Reaktion stets Verschmierung eintrat. Es wurde daher die Aminogruppe im 2-Aminofluorenon durch Einführung einer Acetylgruppe geschützt und das davon sich ableitende Acetyl-2-Amino-fluorenonhydrazon der Oxydation mit Jod unterworfen. Es resultierte hierbei hellbraunes Acetyl-2-Aminofluorenonketazin, das indes auffallenderweise durch verseifende Mittel nicht zu spalten war, denn mittelstarkes alkoholisches Kali (doppelt-normal) wirkt nicht ein, stärkstes (zirka 5-normal) verseift wohl, doch wirkt es, wie zu erwarten, gleich auf das gebildete 2-Aminofluorenonketazin verharzend ein, so daß sich dieses auf diese Weise nicht isolieren läßt.

Da sich nun so die Unmöglichkeit ergab, zum 2-Amino-fluorenonketazin zu gelangen, wurden in die Aminogruppe des Ketons zwei Methylgruppen eingeführt und versucht, weiterhin aus dem so entstandenen Dimethyl-2-Aminofluorenon zum Hydrazon und Ketazin zu gelangen. Dies scheiterte indes schon an dem Umstand, daß die Hydrazonbildung bei dem Dimethylprodukt nicht eintrat, denn beim Erhitzen von Dimethyl-2-Aminofluorenon mit der berechneten Menge Hydrazinhydrat in alkoholischer Lösung trat stets weitgehende Verharzung ein und es konnte kein definierter Körper aus dem Reaktionsprodukt isoliert werden. Analogien für dieses Verhalten finden sich, denn es läßt sich z. B. das Hydrazon des Dimethylamino-benzils ebenfalls nur in sehr schlechter Ausbeute unter starker Verschmierung darstellen.

Die Hoffnung, zu aminosubstituiertem Fluorenonketazin zu gelangen, erwies sich somit als trügerisch, hingegen konnte

noch das Ketazin des 2-Oxyfluorenons (Diels, I. c.) erhalten werden, was auch glatt gelang, denn ebensowohl das Hydrazon als auch das Ketazin entstanden bei den entsprechenden Reaktionen in guter Ausbeute. Es stand nun für 2-Oxyfluorenonketazin eine deutliche Farbvertiefung gegenüber dem nicht substituierten Grundkörper zu erwarten: diese war indes nicht deutlich eingetreten, denn 2-Oxyfluorenonketazin ist in Substanz sowie in Lösung braun gefärbt. Auch konnten mit ihm keine haltbaren Färbungen auf pflanzlicher oder tierischer Faser erzeugt werden. Sulfosäurederivate des Ketazins, die eine eingehende Prüfung auf die Verwandtschaft zur Faser gestattet hätten, darzustellen, erwies sich als unmöglich; es konnte somit die Frage nach der Farbstoffnatur des Ketazins nicht mit voller Bestimmtheit beantwortet werden.

Durch die vorstehend gebrachten Tatsachen erweist sich also, daß auch bei dem Fluorenonketazin strenge Gesetzmäßigkeiten in den Beziehungen zwischen Farbe und Konstitution nicht auftreten; im Gegenteil ergibt sich sogar, daß trotz Anwesenheit der chromophoren Gruppe $>\text{C}=\text{N}-$, trotz der dichten Lagerung der Atome im Molekül, sowie trotz dem Auftreten gekreuzter Doppelbindungen durch den Eintritt der auxochromen Hydroxylgruppe in Metastellung nur unerhebliche Farbvertiefung, anscheinend aber keine Farbstoffbildung resultiert.

Experimenteller Teil.

Beta-Hydrindonketazin.

20 g (2 Mol) frisch hergestelltes Beta-Hydrindon (Ber., 32, p. 28) vom F. 58° uncorr. werden in 40 cm³ Alkohol auf dem Wasserbade gelöst und nach dem Erkalten mit 8 g (1 Mol) Hydrazinhydrat versetzt. Es tritt starke Erwärmung ein und das Reaktionsprodukt fällt als gelbe Krystallmasse aus. Nach Abkühlen unter der Wasserleitung wird abgesaugt und mit wenig Alkohol nachgewaschen. Zum Umkrystallisieren wird die krümmelige Krystallmasse nach dem Trocknen grob gepulvert und mit viel Benzol mehrmals ausgekocht. Beim Abkühlen fallen aus der filtrierten Lösung blaßrosa gefärbte

Krystallnadeln des Ketazins aus, die bei 194 bis 195° (unkorr.) unter Zersetzung schmelzen. Die Ausbeute ist quantitativ, jedoch empfiehlt es sich nicht, das Auskochen mit Benzol mehr als dreimal zu wiederholen, wenn auch dadurch die Ausbeute an reinem Produkt sinkt, denn man beobachtet beim Auskochen des Rohproduktes die Abscheidung tiefrot gefärbter Krusten an der Grenzlinie zwischen Lösung und Glaswand des Rundkolbens, ebenso bei öfters wiederholtem Auskochen immer tiefere Färbung der Lösung und schließlich krystallisieren ziemlich tiefrote Nadeln von tieferem Schmelzpunkt als dem der reinen Substanz aus.

Das Ketazin ist schwer löslich in kaltem und heißem Alkohol, ebenso in kaltem Benzol. In heißem Benzol ist es ziemlich reichlich löslich, weshalb sich dieses Lösungsmittel am besten zum Umkrystallisieren eignet. Pyridin löst leicht, doch erhält man daraus stets tiefrot gefärbte, unreine Produkte. Die Ursache für diese Rotfärbung liegt in der Leichtigkeit, mit der das Ketazin sich autoxydiert, denn schüttelt man z. B. eine Suspension von feingepulvertem Ketazin in trockenem Benzol mehrere Tage unter Feuchtigkeitsabschluß mit Luft, so geht dieses allmählich unter Bildung tiefroter Körper in Lösung. Versuche, aus diesen tiefgefärbten Autoxydationsprodukten definierte Körper zu isolieren, hatten keinen Erfolg und es wurde die weitere Verfolgung dieser vorläufigen Versuchsergebnisse einem späteren Zeitpunkte vorbehalten.

Beta-Hydrindonketazin zeigt mit konzentrierter Schwefelsäure blaugrüne Halochromie, wie sie für alle Indenverbindungen charakteristisch ist.

Analysen:

5·470 mg ergaben 16·705 mg CO₂, 2·99 mg H₂O.

4·012 mg ergaben 0·382 cm³ N₂ bei 732 mm, 16° C.

Gef. 83·13% C; ber. f. C₁₈H₁₆N₂: 83·03% C;

6·11% H; ber. f. 6·07% H;

10·83% N. ber. f. 10·76% N.

2-Nitrofluorenhydrazon.

Da das 2-Nitrofluorenon schwer löslich in Alkohol ist, nimmt man vorteilhaft die Darstellung des Hydrazons im

Bombenrohr vor: 1·6 g Keton werden mit 0·5 g Hydrazinhydrat und 3 cm³ Alkohol 6 Stunden im Einschlußrohr auf 85° erhitzt. Das braungelbe Reaktionsprodukt wird aus viel siedendem Alkohol umkristallisiert, wobei das Hydrazone in dunkelgelben, mikroskopischen Blättchen vom F. 214° erhalten wird. Ausbeute 90% der Theorie. Zur Analyse wurde nochmals aus viel Alkohol umkristallisiert.

Der Körper ist schwer löslich in Alkohol und den meisten organischen Lösungsmitteln, leicht löslich hingegen in Azeton, woraus er indes nur verschmiert auskristallisiert.

Analys

2·250 mg erg

Gef. 17:

Infolge
fluorenony
gestaltet si
mit Jod miß
von 1 Mol I
von etwas
Die Reaktio
langsam vo
gemisch ur
des Hydrazo
lischer Lösu
hierbei folg

This volume
bound too
To micro-
well —

4 g 2-Nitrofluorenhydrazone werden feinst gepulvert in 150 cm³ Alkohol suspendiert und in die am Rückfluß kochende Flüssigkeit im Verlaufe von 2 Stunden 16 g Jod (2 Mole) in kleinen Partien eingetragen. Nachher wird noch zirka eine halbe Stunde gekocht und nach dem Abkühlen das in Form eines braunen, mikrokristallinischen Pulvers ausgefallene Ketazin abgesaugt. Durch mehrmaliges Auskochen mit Alkohol werden Reste unangegriffenen Hydratons entfernt und schließlich aus viel siedendem Xylol umkristallisiert. Man erhält so ein braunes Krystallpulver vom F. 305 bis 306° C., schwer

löslich in allen organischen Lösungsmitteln. Ausbeute 60% der Theorie. Mit konzentrierter Schwefelsäure gibt das Ketazin braunrote Halochromie.

Analyse:

2.79 mg ergaben 0.3047 cm³ N₂ bei 738 mm, 19° C.

Gef. 12.40% N. Ber. für C₂₆H₁₄O₄N₄: 12.56% N.

2-Aminofluorenhydrazon.

1.5 g 2-Aminofluoren, 0.4 g Hydrazinhydrat und 7 cm³ Wasserbad erwärmt. Beim orangegelben, verfilzten ab. Ausbeute 1.38 g. Siedet wieder. Hier angegebenes Verfahren ist nicht zuverlässig.

me is
so close
of film

1° C.
0.9% N.
enon.
cm³ Essigsäureanhydrid zum Sieden erwärmt. Hiedene Acetylprodukt leuchtend zinnoberrote stallisieren aus Alkohol analysenrein.

2.468 mg ergaben 6.885 mg CO₂, 1.078 mg H₂O.

Gef. 76.08% C, 4.90% H.

3.782 mg ergaben 0.204 cm³ N₂ bei 748 mm, 22° C.

Gef. 6.15% N.

Ber. für C₁₅H₁₁O₂N: 75.95% C, 4.64% H, 5.91% N.

Acetyl-2-Aminofluorenhydrazon.

2 g Acetyl-2-Aminofluoren, 0.4 g Hydrazinhydrat und 5 cm³ Alkohol werden eine halbe Stunde auf dem Wasserbad erwärmt. Das Hydrazon scheidet sich nach dem Erkalten in

Bombenrohr vor: 1·6 g Keton werden mit 0·5 g Hydrazinhydrat und 3 cm³ Alkohol 6 Stunden im Einschlußrohr auf 85° erhitzt. Das braungelbe Reaktionsprodukt wird aus viel siedendem Alkohol umkristallisiert, wobei das Hydrazone in dunkelgelben, mikroskopischen Blättchen vom F. 214° erhalten wird. Ausbeute 90% der Theorie. Zur Analyse wurde nochmals aus viel Alkohol umkristallisiert.

Der Körper ist schwer löslich in Alkohol und den meisten organischen Lösungsmitteln, leicht löslich hingegen in Azeton, woraus er indes nur verschmiert auskristallisiert.

Analysen:

2·250 mg ergaben 0·362 cm³ N₂ bei 738 mm, 24° C.

Gef. 17·69% N. Ber. für C₁₃H₉O₂N₃: 17·57% N.

2-Nitrofluorenonketazin.

Infolge der oben erwähnten Schwerlöslichkeit des 2-Nitrofluorenhydrazons in den gebräuchlichen Lösungsmitteln gestaltet sich die Darstellung des Ketazins durch Oxydation mit Jod mißlich. Es wurde daher auch versucht, durch Erhitzen von 1 Mol Hydrazone mit 1 Mol 2-Nitrofluoren unter Beigabe von etwas Alkohol im Druckrohr zum Ketazin zu gelangen. Die Reaktion geht aber hier bei Temperaturen bis 160° zu langsam vor sich. Bei 180° hingegen verschmilzt das Reaktionsgemisch und so mußte das Ketazin doch durch Oxydation des Hydrazons mit Jod unter mehrstündigem Kochen in alkoholischer Lösung dargestellt werden. Am besten verfährt man hierbei folgendermaßen:

4 g 2-Nitrofluorenhydrazone werden feinst gepulvert in 150 cm³ Alkohol suspendiert und in die am Rückfluß kochende Flüssigkeit im Verlaufe von 2 Stunden 16 g Jod (2 Mole) in kleinen Partien eingetragen. Nachher wird noch zirka eine halbe Stunde gekocht und nach dem Abkühlen das in Form eines braunen, mikrokristallinischen Pulvers ausgefallene Ketazin abgesaugt. Durch mehrmaliges Auskochen mit Alkohol werden Reste unangegriffenen Hydrazons entfernt und schließlich aus viel siedendem Xylol umkristallisiert. Man erhält so ein braunes Krystallpulver vom F. 305 bis 306° C., schwer

löslich in allen organischen Lösungsmitteln. Ausbeute 60% der Theorie. Mit konzentrierter Schwefelsäure gibt das Ketazin braunrote Halochromie.

Analyse:

2.79 mg ergaben 0.3047 cm³ N₂ bei 738 mm, 19° C.

Gef. 12.40% N. Ber. für C₂₆H₁₄O₄N₄: 12.56% N.

2-Aminofluorenhydrazon.

1.5 g 2-Aminofluoren, 0.4 g Hydrazinhydrat und 7 cm³ Alkohol werden 1 Stunde auf dem Wasserbad erwärmt. Beim Erkalten scheidet sich das Hydrazon in orangegelben, verfilzten Krystallnadelchen vom F. 201 bis 202° ab. Ausbeute 1.38 g = 75% der Theorie. Zur Analyse wurde aus heißem Alkohol zweimal umkristallisiert.

Analyse:

3.024 mg ergaben 0.538 cm³ N₂ bei 750 mm, 21° C.

Gef. 20.20% N. Ber. für C₁₃H₁₁N₃: 20.09% N.

Acetyl-2-Aminofluoren.

2 g 2-Aminofluoren werden mit 2 cm³ Essigsäureanhydrid 15 Minuten in einem kleinen Kölbchen zum Sieden erwärmt und nach dem Erkalten das ausgeschiedene Acetylprodukt abgesaugt. Ausbeute quantitativ. Das leuchtend zinnoberrote Keton schmilzt nach einmaligem Umkristallisieren aus Alkohol scharf bei 227 bis 228° und ist bereits analysenrein.

Analysen:

2.468 mg ergaben 6.885 mg CO₂, 1.078 mg H₂O.

Gef. 76.08% C, 4.90% H.

3.782 mg ergaben 0.204 cm³ N₂ bei 748 mm, 22° C.

Gef. 6.15% N.

Ber. für C₁₅H₁₁O₂N: 75.95% C, 4.64% H, 5.91% N.

Acetyl-2-Aminofluorenhydrazon.

2 g Acetyl-2-Aminofluoren, 0.4 g Hydrazinhydrat und 5 cm³ Alkohol werden eine halbe Stunde auf dem Wasserbad erwärmt. Das Hydrazon scheidet sich nach dem Erkalten in

zitronengelben Blättchen vom F. 212 bis 214° aus. Ausbeute quantitativ. Zur Analyse wurde zweimal aus Alkohol umkristallisiert.

Analyse:

2·910 mg ergaben 0·441 cm³ N₂ bei 738 mm, 22° C.

Gef. 17·03% N. Ber. für C₁₅H₁₃ON₃: 16·73% N.

Acetyl-2-Aminofluorenonketazin.

2 g Acetyl-2-Aminofluorenonhydrazone wurden in 10 cm³ Alkohol gelöst und in der Siedehitze mit 8 g Jod oxydiert. Das abgeschiedene Ketazin wird nach dem Absaugen und Waschen aus sehr viel siedendem Xylol umkristallisiert und schmilzt nach mehrmaligem Umkristallisieren unscharf zwischen 303 und 306° C. (unkorr.). Ausbeute 60% der Theorie. Es stellt ein braunes, in allen organischen Lösungsmitteln schwer lösliches Krystallpulver dar, das sich in konzentrierter Schwefelsäure mit brauner Farbe löst und durch Wasser, beziehungsweise Alkali daraus wieder unverändert gefällt wird.

Analyse:

2·52 mg ergaben 0·265 cm³ N₂ bei 740 mm, 22° C.

Gef. 11·82% N₂. Ber. für C₃₀H₂₂O₂N₄: 11·91% N.

Versuche

zur Verseifung des Acetyl-2-Aminofluorenonketazins.

1. 0·5 g Ketazin wurden mit 10 cm³ doppeltnormaler alkoholischer Kalilauge 2 Stunden am Rückfluß gekocht. Der ungelöste Körper erwies sich nach dem Waschen und Umkristallisieren als unverändertes Ketazin.

2. 0·5 g Ketazin wurden mit 10 cm³ einer gesättigten alkoholischen Kalilauge eine halbe Stunde am Rückfluß gekocht. Nach dieser Zeit war das ursprünglich vorhandene Krystallpulver in schmierige, dunkle Massen umgewandelt, aus denen sich indes kein definiter Körper isolieren ließ.

Dimethyl-2-Aminofluorenon.

Die Methylierung des 2-Aminofluorenons erfolgt am besten nach der Methode von Ullmann (Ann., 327, p. 104, 120)

mittels Dimethylsulfat, die von dem Genannten zur Einführung einer und auch zweier Methylgruppen in Phenole, beziehungsweise Amine ausgearbeitet wurde. Im hier angegebenen Falle wurde folgendermaßen verfahren:

14 g 2-Aminofluorenon wurden im Verlauf zweier Stunden in 40 g Dimethylsulfat (zirka 2·3 Mole) eingetragen, die im Ölbad auf einer Temperatur von 170 bis 180° C. gehalten wurden und nach dem vollständigen Eintragen noch 1 Stunde bei dieser Temperatur belassen. Nach dem Abkühlen wurde in einen Überschuß Natronlauge eingetragen und zur Zerstörung des überschüssigen Dimethylsulfats aufgekocht, vom Ungelösten abgesaugt und dieses mehrmals aus wenig heißem Alkohol umkristallisiert. Das reine Dimethylaminofluorenon, das in 40-prozentiger Ausbeute erhalten wurde, ist ein tiefrotes Krystallpulver, dessen alkoholische Lösungen blaustrichig-rot gefärbt sind, zum Unterschiede von denen des Amino-fluorenons, die ein zwar dunkles, aber reines Rot zeigen. Die reine Substanz schmilzt bei 146 bis 147° C. (unkorr.).

Analyse:

5·030 mg ergaben 0·292 cm³ N₂ bei 740 mm, 22° C.

Gef. 6·54% N. Ber. für C₁₅H₁₃ON: 6·28% N.

2-Oxyfluorenonhydrazon.

2 g Oxyfluorenon, 0·4 g Hydrazinhydrat und 5 cm³ Alkohol wurden eine halbe Stunde auf dem Wasserbad erwärmt. Das Hydrazon schied sich nach dem Erkalten in chromgelben, verfilzten Krystallnadeln vom F. 201 bis 202° C. aus. Ausbeute quantitativ. Zur Analyse wurde zweimal aus Alkohol umkristallisiert.

Analyse:

2·788 mg ergaben 0·330 cm³ N₂ bei 749 mm, 20° C.

Gef. 13·60% N. Ber. f. C₁₃H₁₀ON₂: 13·34% N.

2-Oxyfluorenonketazin.

Das Ketazin wurde durch Oxydation des Hydrazons mit der berechneten Menge Jod in alkoholischer Lösung bei Siedehitze in 70-prozentiger Ausbeute leicht erhalten. Infolge seiner

Schwerlöslichkeit in organischen Lösungsmitteln wurde es durch mehrmaliges Lösen in Alkali und Fällen mit Salzsäure gereinigt. Im reinen Zustande schmilzt es bei 301 bis 303° C. und stellt ein braunes Krystallpulver dar, das in Alkohol löslich ist und sich in unverändertem Zustande durch Säure wieder ausfällen lässt. Mit Schwefelsäure gibt es braunrote Färbungen.

Analyse:

3·454 mg ergaben 0·226 cm³ N₂ bei 749 mm, 20° C.

Gef. 7·52% N. Ber. für C₂₆H₁₆O₂N₂: 7·22% N.

Piperonalaldazin.

Das Aldazin wurde durch Versetzen einer alkoholischen Piperonallösung mit der berechneten Menge Hydrazinhydrat in der Kälte erhalten. Es fiel hierbei in schwachgelb gefärbten Krystallblättchen aus und war nach einmaligem Umkristallisieren aus viel heißem Alkohol analysenrein. Ausbeute quantitativ, F. 206 bis 207° C. Gelbe Halochromie mit konzentrierter Schwefelsäure.

Analyse:

3·155 mg ergaben 0·267 cm³ N₂ bei 744 mm, 26° C.

Gef. 9·54% N. Ber. für C₁₆H₁₂O₄N₂: 9·46% N.

Benzophenon-Benzilketazin.

3 g Benzil, 2·8 g Benzophenonhydrazon und 1 cm³ Alkohol wurden im Druckrohr 6 Stunden auf 150° C. erhitzt. Nach dem Erkalten wurde der Rohrinhalt, eine gelbbraune Schmier, durch Anreiben mit Petroläther und Äther zur Krystallisation gebracht, abgesaugt und mit dem erwähnten Gemische nachgewaschen. Das schwach gelb gefärbte Ketazin wurde durch zweimaliges Umkristallisieren aus Alkohol als hellgelbe Krystallwarzen vom F. 128 bis 129° C. erhalten. Ausbeute 66% der Theorie, gelbe Halochromie mit Schwefelsäure.

Analyse:

3·408 mg ergaben 0·225 cm³ N₂ bei 747 mm, 21° C.

Gef. 7·55% N. Ber. für C₂₇H₂₀ON₂: 7·22% N.

Tetramethyldiamidobenzophenon-Benzilketazin.

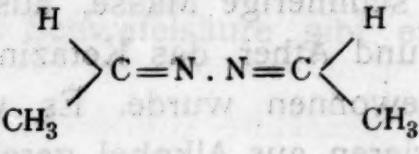
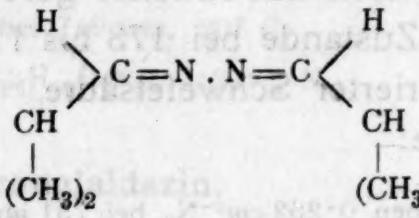
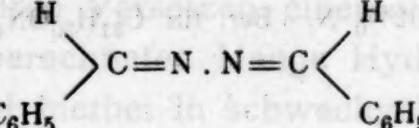
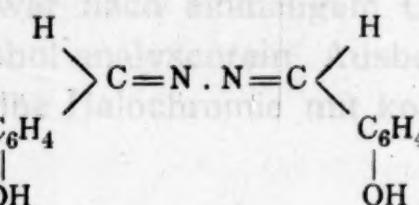
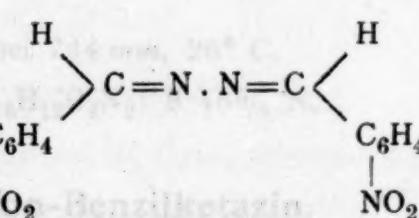
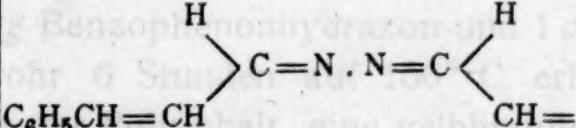
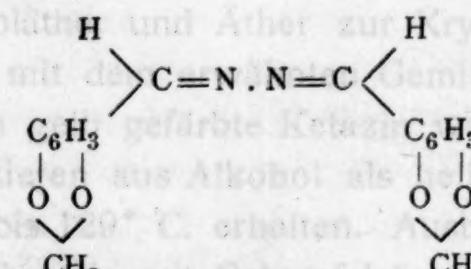
2·1 g Benzil, 2·84 g Hydrazon von Michler's Keton und 3 cm³ Alkohol wurden 6 Stunden im Einschlußrohr auf 150° C. erhitzt. Das Reaktionsprodukt bildete nach dem Erkalten eine braungelbe, schmierige Masse, aus der durch Anreiben mit Petroläther und Äther das Ketazin in Form orangegefärbter Blättchen gewonnen wurde. Es wurde durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Alkohol gereinigt und schmolz im analysenreinen Zustande bei 173 bis 174° C. Orangerote Färbung mit konzentrierter Schwefelsäure.

Analyse:

2·402 mg ergaben 0·252 cm³ N₂ bei 751 mm, 21° C.

Gef. 12·02% N. Ber. für C₃₁H₃₀ON₄: 11·81% N.

Aldazine.

	Körper	Färbung
Acetaldazin 1		farblos
Isobutyraldazin 2		farblos
Benzaldazin 3		goldgelb
<i>o</i>-Oxybenzaldazin 4		farblos
<i>o</i>-Nitrobenzaldazin 5		hellgelb
Cinnamylidenazin 6		goldgelb
Piperonalaldazin		schwach gelb

1 J. p. Ch., [2], 58, p. 326.

2 M., 19, p. 53.

3 J. p. Ch., 39, p. 44.

4 J. p. Ch., 39, p. 48.

5 J. p. Ch., 39, p. 49.

6 J. p. Ch., 39, p. 49.

1 J.

2 J.

Ketazine.

	Körper	Färbung
Acetonketazin ¹	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ > \text{C}=\text{N} \cdot \text{N}=\text{C} < \\ \text{CH}_3 \end{array}$	farblos
Acetophenonketazin ²	$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ > \text{C}=\text{N} \cdot \text{N}=\text{C} < \\ \text{CH}_3 \end{array}$	gelb
Benzophenonketazin ³	$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ > \text{C}=\text{N} \cdot \text{N}=\text{C} < \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	fest: farblos in Lösung: gelb
Benzophenon—Acetonketazin ⁴	$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ > \text{C}=\text{N} \cdot \text{N}=\text{C} < \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	gelblich- grün
Benzophenon—Benzilketazin	$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ > \text{C}=\text{N} \cdot \text{N}=\text{C} < \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	hellgelb (Benzilketazin: zitrongelb)
Tetramethyldiamidobenzophenonketazin	$\begin{array}{c} \text{R.C}_6\text{H}_4 \\ > \text{C}=\text{N} \cdot \text{N}=\text{C} < \\ \text{R.C}_6\text{H}_4 \end{array}$ $\text{R} = -\text{N}(\text{CH}_3)_2$	braunrot
Tetramethyldiamidobenzophenon—Benzilketazin	$\begin{array}{c} \text{R.C}_6\text{H}_4 \\ > \text{C}=\text{N} \cdot \text{N}=\text{C} < \\ \text{R.C}_6\text{H}_4 \end{array}$	orangegegelb
Fluorenonketazin	$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ > \text{C}=\text{N} \cdot \text{N}=\text{C} < \\ \text{C}_6\text{H}_4 \end{array}$	dunkelrot
2-Nitrofluorenonketazin	$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4 \\ \\ \text{O}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_3 \\ > \text{C}=\text{N} \cdot \text{N}=\text{C} < \\ \text{C}_6\text{H}_3-\text{NO}_2 \end{array}$	gelbbraun

¹ J. p. Ch., 44, p. 164.³ J. p. Ch., 44, p. 198.² J. p. Ch., 44, p. 167.⁴ J. p. Ch., 44, p. 205.

	Körper	Färbung
<i>Acetyl-2-amino fluorenon-ketazin</i>		gelbbrau III.
<i>2-Oxyfluorenonketazin</i>		rotbrau
α -Hydrindonketazin ¹		schwach gelb
β -Hydrindonketazin		rosenrot

¹ Soc., 71, p. 250.

Untersuchungen über Lignin

III. Gewinnung einer Gerbsäure aus den Lignosulfosäuren

Von

Max Hönig und Walter Fuchs

Aus dem Institut für organische, Agrikultur- und Nahrungsmittelchemie
der Deutschen Technischen Hochschule in Brünn

(Vorgelegt in der Sitzung am 19. Februar 1920)

In unserer letzten Mitteilung¹ haben wir gezeigt, daß bei der Kalischmelze der Lignosulfosäuren in nicht unbedeutlicher Ausbeute Protokatechusäure entsteht, daß aber ein anderer, größerer Anteil des Schmelzgutes die Schmelze als dunkles, amorphes Pulver von saurem Charakter verläßt. Bei der Temperatur von etwa 300°, wie sie zur Erreichung einer guten Ausbeute an Protokatechusäure nötig war, wurde aber das erwähnte amorphe Pulver schon teilweise zersetzt, so daß sich mit demselben nichts Rechtes mehr anfangen ließ. Wir sahen uns deshalb nach einer gelinder wirkenden Arbeitsweise um, die das Molekül der Lignosulfosäuren in größere Spaltstücke von angenehmeren Eigenschaften zu zerlegen vermöchte, als die Kalischmelze bei 300° imstande war. Dieses Ziel suchten wir anfangs durch mehrstündige Kalischmelze bei 130° zu erreichen. Erfolg hatten wir aber in unserem Bestreben erst, als wir auf die Lignosulfosäuren kochendes Barytwasser einwirken ließen.

¹ Monatshefte für Chemie 40, 341 ff. (1919).

Als wir die Baryumsalze der einzelnen Fraktionen in möglichst wenig Wasser lösten und sodann die konzentrierte wässerige Lösung mit Barytwasser versetzten — auf je 10 g des Salzes wurden 100 cm³ gesättigtes Barytwasser genommen —, begann nach kurzer Zeit schon in der Kälte die Bildung eines Niederschlags. Doch ließ sich dieser nur dann gut filtrieren, wenn das Reaktionsgemisch einige Stunden kräftig gekocht wurde. Die wasserunlösliche Substanz ließ sich dann gut abfiltrieren und auswaschen. Das ablaufende Filtrat enthielt ferner eine in Wasser sehr leicht lösliche Substanz, welche nach Ausfällung des überschüssigen Baryts mittels Kohlensäure, durch Eindampfen zur Trockne isoliert werden konnte. Das Verhältnis der Mengen der beiden Substanzen war von Fraktion zu Fraktion verschieden. Die Ausbeute an wasserlöslicher Verbindung betrug bei der ersten Fraktion etwa 25, bei der zweiten etwa 50, bei der dritten etwa 85 Prozent der Menge des angewendeten Salzes.

Was zunächst die in Wasser und in Barytwasser unlöslichen Substanzen anlangt, so gaben sie beim Behandeln mit Salzsäure bei den ersten zwei Fraktionen nur wenig, bei der dritten aber beträchtlich mehr an die Säure ab. Die in Wasser, Barytwasser und Salzsäure unlöslichen Substanzen zeigten von Fraktion zu Fraktion beträchtliche Unterschiede in ihrer quantitativen Zusammensetzung und in ihren Eigenschaften. Gemeinsam ist ihnen eine auffallend leichte Oxydierbarkeit durch alkalisches Permanganat. Doch konnte bisher aus dem in dieser Hinsicht genauer studierten Derivat der ersten Fraktion nur Oxalsäure als Oxydationsprodukt gefaßt werden. Die eingehendere Untersuchung der mannigfachen unlöslichen Produkte muß jedoch der Zukunft vorbehalten bleiben.

Ergebnisreicher gestaltete sich die Untersuchung der wasserlöslichen Substanzen. Diese stellten in allen drei Fraktionen amorphe, hellgelbe Pulver dar. Ihre Analyse ergab als erstes wichtiges Resultat dieses, daß die quantitative Zusammensetzung der drei Substanzen praktisch ein und dieselbe war; für jedes der drei Präparate ergab sich eine Formel C₁₈H₃₀O₁₀SBa. In dieser Formel ist in jedem Falle

eine Methoxylgruppe inbegriffen und auch eine Karboxylgruppe nahezu sicher. Auch in ihrem Verhalten gegen Reagentien wiesen die drei Substanzen keine Unterschiede auf. Ihre wässerigen Lösungen wurden von Schwermetallsalzen gefällt — hier verdient besonders die graugrüne Eisenfällung Hervorhebung —, ebenso auch von Alkaloiden und Eiweißlösungen. Von Hautpulver wurden alle drei Körper aus ihren wässerigen Lösungen aufgenommen. Alle drei gaben auch eine charakteristische Schwefelsaurereaktion. Endlich besaßen ihre Lösungen adstringierenden Geschmack. Aus diesen Befunden ließ sich das weitere interessante Resultat ableiten, daß in der löslichen Substanz ein Vertreter der Klasse der Gerbsäuren vorliegt.¹ Was die Konstitution der Substanz anlangt, so ist sie sowohl nach der Farbe der Eisenfällung als auch nach dem Ergebnis der Kalischmelze, bei welcher eine sehr beträchtliche Menge Protokatechusäure entsteht, als Katechugerbstoff zu betrachten, dessen Konstitution aber noch der Aufklärung bedarf.

Der Schwefelgehalt der Gerbsäure verursacht hierbei verschiedene experimentelle Schwierigkeiten. Wir werden deshalb die Frage nach der Struktur unseres Gerbstoffes auch direkt vom Fichtenholz aus zu beantworten suchen. Jedenfalls haben wir aber die Lignosulfosäuren zu einer und derselben Gerbsäure abgebaut, deren Menge mehr als ein Drittel der Gesamtmenge der verarbeiteten Lignosulfosäuren beträgt. Was die Natur der Barytreaktion anlangt, so liegt offenbar eine Hydrolyse vor; wir glauben aber im Hinblick auf bestimmte Erfahrungen, die wir mit Kalilauge und mit Kalkmilch gewonnen haben, dem Baryt auch eine spezifische Wirkung zuschreiben zu müssen.

Über den Charakter der Substanzen, die beim Kochen mit Barytwasser ausfallen, vermuten wir, daß sie wahrscheinlich nicht zu den aliphatischen Verbindungen zählen. Ihr Sauerstoffreichtum und ihre Bildung aus Stoffen, die in Gesellschaft von Zellulose vorkommen, ließe vielleicht an

¹ Vergl. Rosenthaler, Der Nachweis organischer Verbindungen, Stuttgart 1914, p. 796.

Kohlehydrate denken. Aber bei zahlreichen Spaltungs- und Oxydationsversuchen, die wir in extenso nicht publizieren und die wir mit verschiedenen Präparaten anstellten, konnten wir niemals die charakteristischen Säuren der Zuckergruppe gewinnen.

Kohlehydratanteile sind also im Komplex der Lignosulfosäuren kaum vorhanden. Beiläufig bemerkt, können auch Saponine, die nach den Angaben eines neuen Patentes¹ aus der Sulfitablaage gewinnbar sein sollen, in den Lignosulfosäuren unmöglich enthalten sein; denn abgesehen von anderen Punkten lässt diese Körperklasse nach Felix Ehrlich² die von ihm aufgefundenen Galakturonsäure als kennzeichnenden Bestandteil entstehen; und diese Verbindung konnten wir gleichfalls niemals aus Lignosulfosäuren erhalten.

Wir fassen demnach die Resultate unserer Arbeit folgendermaßen zusammen:

1. Aus allen drei Fraktionen der Lignosulfosäuren lässt sich durch Kochen mit gesättigtem Barytwasser eine und dieselbe Substanz gewinnen.
2. Diese Substanz trägt den Charakter einer Gerbsäure der Katechugruppe, deren Eigenschaften durch ihren Schwefelgehalt etwas modifiziert erscheinen.
3. Wahrscheinlich ist die restliche organische Substanz der Lignosulfosäuren ebenfalls nicht aliphatischen Charakters.

Experimenteller Teil.

1. Einwirkung von Barytwasser auf die Baryumsalze der Lignosulfosäuren.

Die Baryumsalze der drei Fraktionen wurden auf dem Wasserbade in möglichst wenig Wasser gelöst; es braucht geraume Zeit, bis die Salze, die anfangs leimartige Beschaffenheit annehmen, völlig gelöst sind. Sodann wird für je 10 g Salz 100 cm^3 Barytwasser hinzugefügt und entweder 6 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt oder 4 bis 6 Stunden auf

¹ Chem. Zentralblatt 1919, II, 586.

² Chem. Ztg. Köthen 41, 200 (1917).

freier Flamme gekocht. Nach Ablauf dieser Zeit wird erkalten gelassen und filtriert.

2. Der Niederschlag

wird auf dem Filter bis zum Verschwinden der alkalischen Reaktion ausgewaschen. Er enthält immer krystallisiertes Baryumsulfit beigemengt. Er wurde daher in eine Schale gespült, mit verdünnter Salzsäure übergossen, mehrere Stunden auf dem Wasserbade erwärmt, neuerdings filtriert und bis zum Verschwinden der Chlorreaktion ausgewaschen. In der Salzsäure lösen sich auch Anteile der organischen Substanz auf, die bei der ersten und zweiten Fraktion nur unbedeutlich, bei der dritten Fraktion aber sehr beträchtlich sind. Nach dem Behandeln mit Salzsäure hinterbleiben von der ersten Fraktion 7 g, von der zweiten Fraktion 5 g und von der dritten 1 g auf je 10 g Ausgangsmaterial.

Es sind braune amorphe Pulver, die trotz der Behandlung mit Salzsäure noch etwas Baryum enthalten, welches ihnen auch durch wiederholte Behandlung mit Salzsäure nicht völlig entzogen wurde. Wir verzichten deshalb auf eine ausführliche Mitteilung unserer Analysen und begnügen uns mit der Angabe der Zahlen für die relativ am eingehendsten untersuchte erste Fraktion.

0·2193 g Substanz, 0·3023 g CO₂, 0·1167 g H₂O, 0·2864 g Substanz,
0·1110 g BaSO₄ (Eschka). 0·2704 g Substanz, 0·0136 g BaSO₄.
0·1642 g Substanz, 6·1 cm³ n/10 AgNO₃ (Kirpal).

Gefunden 37·60% C, 5·96% H, 5·32% S, 2·97% Ba, 11·52% OCH₃.

Auf die Aufstellung einer Formel verzichten wir begreiflicherweise. Das Präparat der ersten Fraktion ist ebenso wie das der dritten in Kalilauge leicht und völlig löslich; die Lösung ist klar und rotbraun. Dagegen ist die zweite Fraktion in Kalilauge nahezu unlöslich und färbt die Lauge nur schwach gelblich. Von alkalischer Permanganatlösung werden alle drei Präparate schon in der Kälte und bei starker Verdünnung momentan angegriffen. Als Oxydationsprodukt der ersten Fraktion konnte aber bei zahlreichen Versuchen immer

nur Oxalsäure — erkannt durch Schmelzpunkt, Mischschmelzpunkt und Verbrennung — gefaßt werden. Bei der Kalischmelze, die bei zirka 280° vorgenommen wurde, entstand Protokatechusäure; jedoch war ihre Menge nicht beträchtlich, da die Hauptmenge der Einwage die Schmelze als schwarzbraunes amorphes Pulver verließ.

3. Das Filtrat,

welches von den unlöslichen Substanzen abbrann, wurde in jedem Falle auf dem kochenden Wasserbade mit Kohlensäure gesättigt und neuerdings filtriert. Die vom überschüssigen Baryt befreite Lösung, die angenehm nach Vanillin roch, wurde nunmehr zur Trockne eingedampft, der Rückstand mit Wasser aufgenommen, neuerdings filtriert und das Endampfen, Wiederaufnehmen in Wasser und Filtrieren nochmals wiederholt. Der Trockenrückstand wurde schließlich im Vakuum bei 100° getrocknet und sodann fein zerrieben. Alle drei Fraktionen bildeten nach dieser Behandlung hellgelbe, amorphe Pulver. Neuerdings mit Wasser behandelt, gingen sie bis auf wenige dunkle Flöckchen leicht wieder in Lösung, aus der sie durch Alkohol nicht gefällt werden konnten.

4. Analysen der löslichen Substanzen.

Die im Vakuum bei 100° getrockneten Präparate der drei Fraktionen gaben bei den Analysen folgende Resultate:

I. $0 \cdot 3144$ g Substanz, $0 \cdot 4336$ g CO_2 , $0 \cdot 1492$ g H_2O . $0 \cdot 3497$ g Substanz, $0 \cdot 1407$ g BaSO_4 (Eschka). $0 \cdot 2272$ g Substanz, $0 \cdot 0910$ g BaSO_4 . $0 \cdot 2598$ g Substanz, $4 \cdot 90 \text{ cm}^3$ $\text{n}/_{10}$ AgNO_3 (Kirpal).

II. $0 \cdot 2507$ g Substanz, $0 \cdot 3421$ g CO_2 , $0 \cdot 1165$ g H_2O . $0 \cdot 3905$ g Substanz, $0 \cdot 1695$ g BaSO_4 (Carius). $0 \cdot 3018$ g Substanz, $0 \cdot 1162$ g BaSO_4 . $0 \cdot 2690$ g Substanz, $5 \cdot 00 \text{ cm}^3$ $\text{n}/_{10}$ AgNO_3 (Kirpal).

III. $0 \cdot 2819$ g Substanz, $0 \cdot 3864$ g CO_2 , $0 \cdot 1371$ g H_2O . $0 \cdot 3519$ g Substanz, $0 \cdot 1574$ g BaSO_4 (Carius). $0 \cdot 1760$ g Substanz, $0 \cdot 0685$ g BaSO_4 . $0 \cdot 2717$ g Substanz, $4 \cdot 95 \text{ cm}^3$ $\text{n}/_{10}$ AgNO_3 (Kirpal).

Aus diesen Zahlen lassen sich folgende Prozentzahlen berechnen:

	I.	II.	III.	Berechnet für $C_{18}H_{32}O_{10}S$
C	37·61	37·22	37·38	37·52
H	5·38	5·19	5·44	5·25
OCH_3	5·85	5·89	5·67	5·39
S	5·65	5·95	6·13	5·57
Ba	23·57	22·71	22·91	23·33

Die dem Salz zugrunde liegende Säure hätte also in allen drei Fraktionen dieselbe empirische Formel $C_{18}H_{32}O_{10}S$ oder $C_{16}H_{27}O_4(OCH_3)(COOH)(SO_3H)$. Die Anwesenheit einer Karboxylgruppe ist sehr wahrscheinlich, wenn man bedenkt, daß von Kohlensäure doppelt so viel Baryum in der Substanz belassen wird, als sie enthalten müßte, wenn die einzige saure Gruppe der Formel eine Sulfogruppe wäre.

Die analytischen Resultate ändern sich durch häufiges Umlösen nicht. Auch bei einem über die Chininfällung gereinigten Präparate ergab die Analyse keinen merklichen Unterschied gegen die obigen Daten. Es ist demnach nicht ganz unwahrscheinlich, daß die dargestellte Substanz einheitlich und wohl auch ziemlich rein ist.

5. Eigenschaften der Substanz $C_{18}H_{32}O_{10}S$.

Die wässrige Lösung der Substanz gibt mit Eisenchlorid einen grünlichgrauen, mit Kupferchlorid einen grünen, mit Bleiazetat einen farblosen Niederschlag. Mit Chininchlorhydrat tritt flockig-voluminöse Fällung ein; ebenso wirkt Leimlösung fällend. Ein Körnchen der Substanz, in konzentrierte Schwefelsäure gebracht, färbt diese tiefrot; beim Verdünnen mit viel Wasser bleibt eine schwache Rosafärbung bestehen. Bromwasser ist ohne sichtbare Wirkung. Auch Schwefelammon fällt nichts. Formaldehyd und Salzsäure, nach der Vorschrift in Rosenthaler's Werk¹ mit der 0·4-prozentigen Lösung der Substanz in Reaktion gebracht, fällen sie beim Abkühlen praktisch quantitativ heraus.

¹ L. c. p. 949.

Zur quantitativen Bestimmung der gerbenden Kraft der Verbindung wurde folgendermaßen verfahren. Eine genau abgewogene Menge der Substanz wurde in Wasser gelöst und mit der berechneten Menge $\frac{1}{10}$ Schwefelsäure versetzt. Sodann wurde auf dem Wasserbad absitzen gelassen, filtriert und aufgefüllt. 50 cm^3 dieser Flüssigkeit wurden dann durch Hautpulver durchgesaugt, in 50 weiteren Kubikzentimeter wurde der Trockenrückstand bestimmt und mit der Menge des vom Hautpulver nicht festgehaltenen verglichen. Von der organischen Substanz wurde bei drei Versuchen übereinstimmend etwa 70% von der Haut festgehalten. Es zeigte sich übrigens, daß die freie Gerbsäure das Chrom des verwendeten chromierten Hautpulvers etwas angreift. Die Lösungen des Baryumsalzes besitzen adstringierenden Geschmack.

Bei der Kalischmelze entsteht in guter Ausbeute Protocatechusäure, während die Menge der wasserunlöslichen amorphen Produkte sehr gering ist. Von Wasserstoffsuperoxyd wird die Substanz kaum angegriffen; wohl aber wird sie durch einprozentige alkalische Permanganatlösung schon in der Kälte oxydiert. Über die Konstitution der Substanz hoffen wir noch berichten zu können.

Über eine neue Rubidium(Cäsium)-Silber-Gold-Verbindung und ihre Verwendung zum mikrochemischen Nachweis von Gold, Silber, Rubidium und Cäsium

Von
Erich Bayer

Aus dem Laboratorium für Allgemeine Chemie an der Technischen Hochschule Graz

(Mit 3 Textfiguren)

(Vorgelegt in der Sitzung am 4. März 1920)

Die vorliegende Mitteilung hat die Ausarbeitung der von Prof. F. Emich kürzlich angegebenen Reaktion¹ zum Gegenstande, nach der beim Zusammenbringen von Gold-, Silber- und Rubidium(Cäsium)-Chloridlösungen charakteristische kry stallinische Ausscheidungen entstehen. Ich hatte hierbei die Aufgabe, die Zusammensetzung dieser neuen Verbindung und ihre Anwendung in der mikrochemischen Analyse zu untersuchen.

I. Versuche über die Reindarstellung der Rubidiumverbindung.

Beim Zusammenbringen einer Goldchloridlösung mit Rubidiumchlorid bildet sich anfänglich, wenn die Goldchloridkonzentration genügend groß ist, Rubidium-Goldchlorid. Ein

¹ Akademischer Anzeiger Nr. 22 vom 31. Oktober 1918 und Monatshefte für Chemie, 39, 775 (1918).

Zusatz von Silberchlorid führt dann zur Bildung der erwähnten charakteristischen Verbindung. Wasser spaltet sie sofort in ihre Komponenten, wobei man z. B. unter dem Mikroskop leicht beobachten kann, wie die roten Krystalle verschwinden und an ihre Stelle die Chlorsilber-Pseudomorphosen treten. Erhöhung der Rubidiumchloridkonzentration verhindert diese Zersetzung, beziehungsweise führt wieder zur Bildung der Substanz. Somit kann sie nur bei einer gewissen kleinsten Rubidiumchloridkonzentration bestehen.

Langsamer als Wasser wirken verdünnte Salzsäure, noch langsamer konzentrierte Salzsäure; auch gegen Essigsäure ist die Substanz ziemlich beständig.

Zum Umkristallisieren kann eine Mischung von Salzsäure und Rubidiumchloridlösung dienen. Die so erhaltene Substanz ist zwar frei von Chlorsilber, aber natürlich nicht ganz frei von Rubidiumchlorid; leider muß man dies in Kauf nehmen, da es an einer geeigneteren Waschflüssigkeit mangelt.

Die Substanz ist luftbeständig. Beim Erwärmen auf 130° färbt sie sich dunkler, etwa blauschwarz, ändert aber das Gewicht nicht, auch kehrt die ursprüngliche Farbe in der Kälte wieder zurück. Bei langsamer Abkühlung werden die Krystalle bis zu 1 mm groß.

Beispielsweise wurden 0·4 g Gold in Königswasser gelöst, mit Salzsäure am Wasserbade eingegengt, mit 20 cm³ Wasser aufgenommen, dann mit 0·5 g Chlorsilber und 3 g Rubidiumchlorid versetzt und längere Zeit in gelinder Wärme einwirken gelassen. Die klare Lösung wurde abgegossen und die Substanz behufs Entfernung etwa beigemengten Chlorsilbers zweimal mit einer frischen, konzentrierten Rubidiumchloridlösung digeriert. Die Krystalle wurden abgesaugt, mit wenig Essigsäure gewaschen und am Filter durch scharfes Luftpuffern getrocknet. Die Ausbeute betrug hier und in allen folgenden Versuchen 50 bis 80% der berechneten.

Die quantitative Analyse führte ich in der bei 130° getrockneten Substanz fast ausschließlich folgendermaßen durch.

Die Substanz wurde durch salzsäure- und salpetersäurehältiges, auf zirka 60 bis 70° erwärmtes Wasser zersetzt (zirka 300 cm³ Wasser auf 0·2 g Substanz). Das ausgeschiedene Chlorsilber wurde mittels eines Gooch-

Tiegels abfiltriert, das Gold aus dem Filtrat durch Schwefelwasserstoff gefällt, geglüht und als Metall gewogen. Das Rubidium wurde dann als Sulfat bestimmt.

Um mir von der Genauigkeit der Methode ein Bild zu verschaffen, machte ich zwei Vorversuche mit bekannten Mengen:

	Au	Ag	Rb Cl
1. Angewandt	0·1122 g	0·1346 g	0·2316 g
Gefunden	0·1125	0·1350	0·2308
2. Angewandt	0·0882	0·2038	0·1897
Gefunden.....	0·0882	0·2044	0·1912

In der auf diese Weise analysierten Verbindung fand ich:

1. 0·1018 g gaben 0·01647 g AgCl, 0·03062 g Au, 0·04336 g Rb₂SO₄, d. h. 12·2% Ag, 30·1% Au, 27·3% Rb.

Summe der Chloride 101·2%.

2. 0·13859 g gaben 0·02204 g AgCl, 0·04207 g Au, 0·05948 g Rb₂SO₄, d. h. 12·0% Ag, 30·4% Au, 27·5% Rb.

Summe der Chloride 101·5%.

Außerdem machte ich noch zwei Chlorbestimmungen, um die volle Sicherheit zu haben, daß außer den drei Chloriden nichts in der Substanz enthalten sei.

Die Substanz wurde zu diesem Zwecke mit Wasser angerührt, dann ohne das entstandene Chlorsilber abzufiltrieren, mit Oxalsäure und einigen Tropfen Schwefelsäure versetzt und 48 Stunden stehen gelassen. Nach erfolgter Ausscheidung des Goldes wurde Ammoniak zur Lösung des Chlorsilbers hinzugefügt und das übrigbleibende Gold abfiltriert und gewogen. Im Filtrat wurde das Chlor mit Silbernitrat und Salpetersäure gefällt und das Chlorsilber am Gooch-Tiegel gesammelt.

Gefunden: 30·4% Gold, 31·6% Chlor.
30·2 > 31·5 >

Aus allen Resultaten erhält man als Mittelwert:

Silber 12·1, Gold 30·25, Rubidium 27·4, Chlor 31·55; Summe 101·3%.

Diesen Zahlen entspricht das Atomverhältnis:

Ag : Au : Rb = 2·89 : 4·8·36 oder 2·17 : 3·6·27.

(Es sei hier schon erwähnt, daß im folgenden für Gold immer die Verhältniszahl 3 angenommen ist.)

Beide Verhältnisse kommen keinem ganzzahligen Verhältnis genügend nahe, sondern stimmen höchstens annähernd auf 3 : 4 : 8. Ich mußte mich

daher nach anderen Darstellungsmethoden umsehen, wobei namentlich die Löslichkeit des Chlorsilbers in Salzsäure in der Hitze die Möglichkeit bot, die Substanz aus völlig klarer Lösung auszuscheiden. Darnach wurden in einem neuen Versuche 0·29 g Gold in Königswasser gelöst, mit 0·15 g Chlorsilber und 30 cm³ konzentrierter Salzsäure versetzt und so lange gekocht, bis sich das ganze Chlorsilber gelöst hatte, was gewöhnlich eine halbe Stunde dauerte.

Dabei ging gleichzeitig der größte Teil der Salpetersäure weg (übrigens ist das NO₃-Ion nicht störend).

In der klaren, heißen Lösung löste ich noch 4 g Rubidiumchlorid und ließ erkalten. Der krystallinische Niederschlag wurde kräftig abgesaugt und bei 130° getrocknet. Die Analyse ergab:

1. 11·0%	Ag	30·7%	Au	26·6%	Rb	Summe der Chloride	99·8%
2. 11·2	»	30·5	»	26·8	»	»	100·0

Atomverhältnis:

$$\begin{array}{l} 1. \quad 1\cdot96 : 3 : 6\cdot00 \\ 2. \quad 2\cdot01 : 3 : 6\cdot07 \end{array}$$

Diese Zahlen stimmen gut mit der Formel 2 AgCl · 3 AuCl₃ · 6 RbCl.

Über die von dieser Darstellung herrührenden Krystalle hatte Herr Universitätsprofessor Dr. R. Scharizer die Güte, folgendes mitzuteilen:

»Das Rubidiumgoldsilberchlorid setzt sich aus zweierlei Krystallfragmenten zusammen. Die einen sind selten, aber krystallographisch gut entwickelt, sind meist nach einer Fläche



Fig. 1.

tafelförmig und können als Kombination eines Pinakoides (a), Prismas (m) und Domas (d) aufgefaßt werden (Fig. 1). Der Domenwinkel d:d beträgt zirka 63°. Die Krystalle sind doppelbrechend, die Lichtschwingungen erfolgen parallel und senkrecht zur Kante a/m und die ersten besitzen eine rotbraune, die letzteren eine gelbe Achsenfarbe. Ein Achsenausritt war nicht zu beobachten.

Die zweit Art der Krystallfragmente zeigt keine krystallographische Begrenzung, sondern nur eine stark entwickelte Riefung, die als Kombinationsstreifung aufzufassen ist. Auch diese Bruchstücke sind doppelbrechend, löschen gerade und senkrecht zur Riefung aus, doch sind sie sehr schwach pleochroitisch und zwar sind die Achsenfarben für Schwingungen parallel zu den Riesen lichter rotbraun als senkrecht darauf; auch hier war ein deutliches Achsenbild nicht zu beobachten. Wegen der intensiven Farbe gelang es nicht, die relativen Werte der Schwingungen festzustellen. Einmal beobachtete ich einen Durchdringungszwilling mit senkrechten Achsen, ähnlich denen beim Staurolith.

Wenn man diese Beobachtungen zusammenfaßt, kommt man zu folgendem Ergebnis: Das Rubidiumgoldsilberchlorid krystallisiert rhombisch und bildet säulenförmige Krystalle, bei denen in der Regel das Prisma (*m*) vorherrscht und das infolge Kombinationsstreifung oft gerieft ist. Selten gesellt sich noch ein Pinakoid (*a*), ein Doma (*d*) dazu. Auch Andeutungen eines zweiten Domas der anderen Reihe (*t*) sind vorhanden. Gonometrische Messungen verhindert die Kleinheit der Krystalle.«

Da die obigen Resultate von den früheren abweichen, stellte ich die Substanz nochmals dar. Zu diesem Zwecke wurde die von früher übriggebliebene Mutterlauge mit Auflösungen von 0·28 g Gold und 0·15 g Silbernitrat versetzt und so lange gekocht, bis das ganze Chlorsilber gelöst war. Die nach dem Erkalten erhaltene Krystallmasse wurde abgenutscht und noch feucht in ein zirka 1 cm weites und 5 cm langes, einseitig zugeschmolzenes Glasrohr, das zur Hälfte mit trockenem Filtrerpapier vollgestopft war, gebracht und zirka 10 Minuten zentrifugiert.

Die so von der Mutterlauge möglichst befreite Substanz enthielt 11·1% Ag, 30·7% Au und 26·9% Rb. Summe der Chloride 100·1%; darnach war das Atomverhältnis: 1·98 : 3 : 6·07, d. h. wie früher. Aber trotzdem war ein Einwand möglich, denn da mit ziemlich konzentrierten Rubidiumchloridlösungen gearbeitet wurde, könnte vom Rubidium um eine ganze Einheit zu viel gefunden worden sein.

Um darüber zu entscheiden, wurde die Substanz mit einer Mischung von einem Teil Mutterlauge und drei Teilen konzentrierter Salzsäure längere Zeit digeriert und im übrigen wie vorhin verfahren. Diese Mischung hat nämlich die Eigenschaft, die Verbindung nicht anzugreifen, wie man z. B. unterm Mikroskop leicht feststellen kann. Die so behandelte Substanz ergab 11·2% Ag, 30·9% Au, 26·4% Rb (Rb aus der Differenz). Atomverhältnis 1·99 : 3 : 5·92, d. h. dasselbe Verhältnis wie früher. Darnach erschien die

Formel $2\text{AgCl} \cdot 3\text{AuCl}_3 \cdot 6\text{RbCl}$ erwiesen. Das unreine Verhältnis des erst erhaltenen Resultates versuchte ich mit einer Beimengung von Chlorsilber und Rubidiumchlorid zu erklären. Hiermit schloß ich vorläufig die Untersuchung über die Rubidiumverbindung ab und wandte mich der Cäsiumverbindung zu.

II. Darstellung der Cäsiumverbindung.

Zur Darstellung der Cäsiumverbindung wurde zunächst Silberchlorid in Cäsiumchlorid gelöst und dann konzentrierte Goldlösung hinzugefügt. Es entstand eine schwarze, breiige Masse, die sich nur schwer filtrieren ließ. In kaltes Wasser gebracht, zersetzt sich der Cäsiumniederschlag viel langsamer als die Rubidiumverbindung, auch war er in verhältnismäßig verdünnteren Cäsiumchloridlösungen beständig. Dies ermöglichte die Gewinnung reinerer Produkte. Was die übrigen Eigenschaften anbelangt, gilt das bei Rubidium Gesagte.

Die zweite Darstellungsmethode, Ausscheiden der Substanz aus einer heißen, klaren, stark salzauren Gold-Silber-Cäsiumchloridlösung beim Abkühlen, leistete hier weit bessere Dienste. Die Verbindung schied sich beim langsamen Abkühlen in schönen, sechsseitigen, beziehungsweise vierseitigen Sternen aus, dagegen beim schnellen Abkühlen in würfelförmigen Gebilden mit einspringenden Kanten.

In krystallographischer Hinsicht kann, wie Herr Prof. Dr. Scharizer mitteilte, wegen der Undurchsichtigkeit der Krystalle nichts ausgesagt werden. Sie messen bei langsamer Abkühlung bis zu $0\cdot2\text{ mm}$, gewöhnlich, insbesondere beim Cäsiumnachweis (s. u.), fallen sie viel kleiner aus.

Versuche.

Eine Goldchloridlösung, aus $0\cdot28\text{ g}$ Gold bereitet, $0\cdot12\text{ g}$ Chlorsilber und 3 g Cäsiumchlorid wurden in 50 cm^3 konzentrierter Salzsäure gelöst und erkalten gelassen. Die ausgeschiedene Krystallmasse wurde längere Zeit scharf abgesaugt und bei 130° getrocknet.

Die Analyse ergab:

- | | | | | | | | |
|----------|----|--------|----|--------|-----|--------------------|---------|
| 1. 9·92% | Ag | 28·00% | Au | 34·90% | Cs. | Summe der Chloride | 100·60% |
| 2. 10·2 | > | 27·8 | > | 34·8 | > | > | 100·6 |

Atomverhältnis: 1·95 : 3 : 5·55 und 2·01 : 3 : 6·57.

Daraus ergibt sich, daß das Verhältnis 2 : 3 : 6 nicht das richtige sein kann, denn die Analysenfehler können unmöglich so groß sein; aber auch das Verhältnis 2 : 3 : 5 ist nicht möglich, weil kaum so viel Cäsiumchlorid beigemengt sein dürfte. Nach dem Umkristallisieren aus konzentrierter, heißer Salzsäure ergab die Substanz (scharf abgesaugt und bei 130° getrocknet):

1. 10·8% Ag, 27·5% Au, 34·4% Cs. Summe der Chloride 100·4%.
2. 10·7 » 27·2 » 34·6 » (Cäsium aus der Differenz berechnet).

Atomverhältnis: 2·15 : 3·57 und 2·16 : 3·566.

Auffallenderweise hat sich hier die Silberzahl erhöht, weshalb ich damals annahm, daß Chlorsilber ausgefallen sei. Beim nächsten Versuch verkleinerte ich daher die Silbermenge ungefähr auf das Verhältnis Ag : Au sowie 1·2 : 3. Eingewogen wurden 0·6 g Au, 0·2 g AgNO₃, 5 g CsCl, alles in konzentrierter Salzsäure gelöst. Die klare Lösung wurde erkalten gelassen und der Niederschlag wie früher behandelt.

Gefunden:

1. 6·21% Ag, 30·5% Au, 34·9% Cs. Summe der Chloride 99·4%.
2. 6·12 » 30·5 » 35·4 » » » 99·9

Atomverhältnis: 1·12 : 3·51 und 1·10 : 3·517.

Dies sind sonderbare Resultate. Die Verhältnisse würden jetzt eher auf die Formel 1 : 3 : 5 passen. Um eine Kontrolle zu haben, führte ich zwei Versuche mit genau gewogenen Mengen aus. Im ersten Falle liegt ein Verhältnis Silber zu Gold sowie 2 : 3 und im zweiten Falle wie 1 : 3 vor.

1. Angewandt: 0·19 g Au, 0·109 g AgNO₃, 1·9 g CsCl und 25 cm³ Salzsäure.

Gefunden: 10·9% Ag, 27·6% Au, 34·1% Cs.¹

Atomverhältnis: 2·18 : 3·549.

2. Angewandt: 0·217 g Au, 0·062 g AgNO₃, 3·25 g CsCl und 75 cm³ Salzsäure.

Gefunden: 5·55% Ag, 31·1% Au, 35·4% Cs.

Atomverhältnis: 0·98 : 3·507.

Das erste Resultat stimmt mit den früheren Resultaten überein. Das zweite paßt genau auf die Formel 1 : 3 : 5. Nun wurde die Substanz wiederholte Male aus konzentrierter Salzsäure bei Gegenwart von Cäsiumchlorid umkristallisiert, um zu sehen, ob sich das Silber-Gold-Verhältnis einem Grenzwert nähert.

Ausgegangen wurde vom Verhältnis Ag : Au = 1·5 : 3, d. h. 0·55 g Au, 0·24 g AgNO₃, 3·5 g CsCl, 40 cm³ Salzsäure. Ebenso wurden die folgenden Fraktionen immer in einer entsprechenden Menge Salzsäure und Cäsiumchlorid gelöst und krystallisiert gelassen.

¹ In allen diesen und in den folgenden Versuchen wurde Cäsium aus der Differenz der Chloride berechnet.

Dabei ergab sich folgendes:

I. Fraktion: Gefunden 8·27% Ag, 29·30% Au, 34·60% Cs.
Atomverhältnis 1·55 : 3 : 5·27.

II. Fraktion: Gefunden 8·50% Ag, 29·00% Au, 34·80% Cs.
Atomverhältnis 1·60 : 3 : 5·35.

III. Fraktion: Gefunden 7·54% Ag, — Au,¹ — Cs.

IV. Fraktion: Gefunden 7·47% Ag, 29·6 Au, 35·00% Cs.
Atomverhältnis 1·39 : 3 : 5·27.

V. Fraktion: Gefunden 6·99% Ag, 29·90% Au, 35·30% Cs.
Atomverhältnis 1·28 : 3 : 5·25.

Die Mutterlauge der ersten und zweiten Fraktion wurde auf 50 cm³ eingeengt und krystallisiert gelassen. In der Flüssigkeit war nur sehr wenig Gold und Silber anwesend, dafür aber fast 5 g Cäsiumchlorid.

Gefunden: 6·28% Ag, 30·40% Au, 35·40% Cs.
Atomverhältnis 1·14 : 3 : 5·19.

Wie man sieht, hat dieses Verfahren nicht den gewünschten Erfolg gehabt, die Verhältnisse haben sich nur sehr wenig geändert, aber es besteht kein Zweifel darüber, daß die Zusammensetzung wesentlich von der Lösung abhängt. Auch ist auffallend, daß sich mit fallendem Silbergehalt der Goldgehalt erhöht.

III. Verwertung der bisherigen Resultate zur Aufklärung der Zusammensetzung der Rubidium- und Cäsiumverbindung.

In Anbetracht der eben erwähnten Umstände war die Frage naheliegend, ob nicht auch bei der Rubidiumverbindung ähnliche Verhältnisse vorliegen. Die zwei nachstehend angeführten Versuche bestätigen dies vollauf.

Eingewogen: 0·03 g Feinsilber, 0·17 g Gold, 3 g Rubidiumchlorid, das Gold in Königswasser, das Silber in Salpetersäure gelöst und alles mit 40 cm³ Salzsäure gekocht, bis das Chlorsilber sich löste, erkalten gelassen und die Krystallmasse abgesaugt. Da mehr oder minder das Verhältnis Ag zu Au bestimmt werden sollte, wurde hier und beim nächsten Versuch bei der Entfernung der Mutterlauge nicht dieselbe Sorgfalt aufgewandt als bei den

¹ Goldbestimmung verunglückt.

früheren Darstellungen der Rubidiumverbindungen. Aber gerade das war eine wertvolle Bestätigung der später zu erwähnenden Annahme.

Gefunden: 9·75% Ag, 31·10% Au, 28·80% Rb.

Atomverhältnis: 1·72 : 3 : 6·41.

Noch ein zweiter Versuch, genau so ausgeführt, ergab:

Eingewogen: 0·035 g Ag, 0·17 g Au, 3 g RbCl und 30 cm³ Salzsäure.

Gefunden: 10·80% Ag, 30·70% Au, 28·20% Rb.

Atomverhältnis: 1·93 : 3 : 6·36.

Die Dinge liegen also ganz ähnlich wie bei der Cäsiumverbindung. Ich mußte daher die bereits angenommene Formel 2 AgCl · 3 AuCl₃ · 6 RbCl widerrufen.

Um diese eigenartigen Tatsachen vielleicht noch besser zu sehen, führte ich noch einen Versuch mit der Cäsiumverbindung aus. Das Verhältnis der angewandten Mengen war diesmal Ag : Au = 1 : 5·3.

Einwage 0·033 g Feinsilber, 0·3 g Au, 4 g CsCl und 50 cm³ Salzsäure.

Gefunden: 3·90% Ag, 32·20% Au, 35·70% Cs.

Atomverhältnis: 0·66 : 3 : 4·93.

Nach diesem Resultat kann wohl kein Zweifel mehr bestehen, daß Silber und Gold sich gegenseitig ersetzen.

Ist die Verbindung eine einheitliche und sind Silber und Gold vikarierende Bestandteile, so muß das Verhältnis der Summe des Chlors vom Silber und Gold zum Chlor des Alkalimetalls konstant sein. In der Tat ist dies der Fall. Nachfolgende Tabellen geben darüber näheren Aufschluß.

Bei der Cäsiumverbindung ist das oben erwähnte Verhältnis hervorragend genau 2 : 1, bei der Rubidiumverbindung weicht es von 2 etwas ab. Im Durchschnitt ist es 1·8 : 1 oder in runden Zahlen 9 : 5. Es ist aber sehr unwahrscheinlich, daß letzteres Verhältnis tatsächlich besteht, vielmehr kann es nur von zu viel gefundenem Rubidium herrühren. Eine einfache Überlegung sagt, daß zirka 2·5% Chlorid, mechanisch beigemengt, genügen, um das Verhältnis von 2 auf 1·8 zu fälschen. Daß zirka 2·5% Rubidiumchlorid beigemengt sind, ist leicht möglich, denn die Rubidiumchloridlösungen waren weit konzentrierter als die Cäsiumchloridlösungen, außerdem krystallisiert die Rubidiumverbindung in Blättchen, die wahrscheinlich mehr Waschflüssigkeit zurückhalten als die Sternchen und Würfeln der Cäsiumverbindung.

I. Tabelle der Cäsiumresultate.

Ag %	Chlor von Ag %	Au %	Chlor von Au %	Cs %	Chlor von Cs %	Chlor von Ag+Au %	$\frac{\text{Cl}_{\text{Ag+Au}}}{\text{Cl}_{\text{Cs}}}$	Summe der gefundenen Chloride	Anmerkung	Von einer Darstellung
9.92	3.26	28.0	15.1	34.9	9.32	18.4	1.98	100.6		
10.2	3.35	27.8	15.0	34.8	9.30	18.4	1.98	100.6		
10.8	3.54	27.5	14.8	34.4	9.18	18.3	1.99			
10.7	3.52	27.2	14.7	34.6*	9.24	18.2	1.97			
6.21	2.04	30.5	16.5	34.9	9.32	18.5	1.99	99.4		
6.12	2.01	30.5	16.5	35.4	9.45	18.5	1.96	99.9		
10.9	3.58	27.6	14.9	34.1*	9.10	18.5	2.03			
5.55	1.83	31.1	16.8	35.4*	9.45	18.6	1.97			
8.27	2.72	29.3	15.8	34.6*	9.24	18.5	2.00			
8.50	2.80	29.0	15.7	34.8*	9.30	18.5	1.99			
7.47	2.46	29.6	16.0	35.0*	9.35	18.5	1.98			
6.99	2.30	29.9	16.1	35.3*	9.43	18.4	1.95			
6.28	2.06	30.4	16.4	35.4*	9.45	18.5	1.96			
3.90	1.28	32.2	17.4	35.7*	9.53	18.7	1.96			

* Cs aus der Differenz von AgCl und AuCl₃ auf 100% berechnet.
 ** Von dieser Probe wurde der Schmelzpunkt bestimmt, er lag bei 399° unkor.

II. Tabelle der Rubidiumresultate.

* Cs aus der Differenz von AgCl und AuCl₃ auf 100% berechnet.
 ** Von dieser Probe wurde der Schmelzpunkt bestimmt, er lag bei 399° uncorr.

II. Tabelle der Rubidiumresultate.

Ag %	Chlor von Ag %	Au %	Chlor von Au %	Rb %	Chlor von Rb %	Chlor von Ag + Au %	$\frac{\text{Chlor von Ag + Au}}{\text{Cl Rb}}$	Verhältnis Cl Au + Ag : Cl Rb	Summe der gefundenen Chloride	Anmerkung
12.2	4.01	30.1	16.3	27.3	11.3	20.3	1.79	101.2	—	Von einer Darstellung; mit Essigsäure gewaschen.**
12.0	3.94	30.4	16.4	27.5	11.4	20.3	1.78	101.5	—	Von einer Darstellung; mit Essigsäure gewaschen.**
11.0	3.62	30.7	16.6	26.6	11.0	20.2	1.84	99.8	—	Von einer Darstellung.***
11.2	3.67	30.5	16.5	26.8	11.1	20.2	1.82	100.0	—	Nur zentrifugiert.
11.1	3.66	30.7	16.6	26.9	11.2	20.3	1.81	100.1	—	Mit verdünnter Mutterlauge gewaschen und zentrifugiert.
11.2	3.68	30.9	16.7	26.4*	10.9	20.4	1.86	—	—	Nur schwach abgesaugt.
9.75	3.21	31.1	16.8	28.8*	11.9	20.0	1.68	—	—	Schnelzpunkt 394°
10.8	3.54	30.7	16.6	28.2*	11.7	20.1	1.72	—	—	Schnelzpunkt 395°

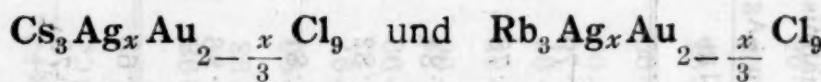
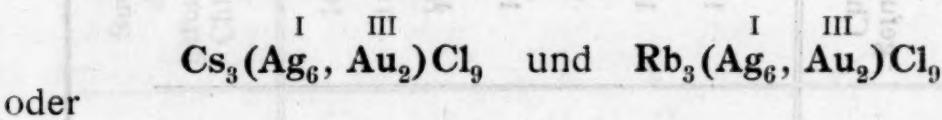
* Rubidium aus der Differenz von AgCl und AuCl₃ auf 100% berechnet.

** Schnelzpunkt 394°

*** Schnelzpunkt 395°

Besonders schön kann man den Einfluß des beigemengten Rubidiumchlorides in den letzten zwei Rubidumresultaten sehen, wo die Mutterlauge vom Niederschlag nicht gründlich genug entfernt wurde; das Verhältnis beträgt nur 1·68, beziehungsweise 1·72. Am höchsten ist es dagegen bei der Substanz, die mit der verdünnten Mutterlauge digeriert und hernach scharf zentrifugiert wurde; hier beträgt es 1·86.

Auf Grund der bisherigen Daten muß man den Verbindungen die Formeln



zusprechen; in der zweiten Formel ist natürlich $0 \leq x \leq 6$.

Ordnet man die Präparate nach fallendem Silbergehalt, so ergeben sich die folgenden Reihen. Das Vikarieren von Gold und Silber kommt dabei in dem aus dem jeweiligen Silbergehalt berechneten Goldgehalt schön zum Ausdruck.

Atomverhältnis der Cs-Verbindung			Atomverhältnis der Rb-Verbindung		
Silber gefunden	Gold		Silber gefunden	Gold	
	gefunden	berechnet		gefunden	berechnet
1·18	1·64	1·61	1·04	1·44	1·65
1·16	1·62	1·62	1·01	1·52	1·66
1·14	1·59	1·62	1·00	1·48	1·67
1·08	1·61	1·64	0·98	1·48	1·67
1·05	1·62	1·65	0·98	1·50	1·67
0·90	1·68	1·70	0·91	1·24	1·70
0·88	1·71	1·71	0·80	1·40	1·73
0·79	1·71	1·74			
0·73	1·71	1·76			
0·66	1·76	1·78			
0·66	1·77	1·77			
0·64	1·74	1·79			
0·58	1·77	1·81			
0·40	1·82	1·86			

Der seltene Fall, daß Silber und Gold sich gegenseitig ersetzen, wird noch dadurch interessanter, daß es verschiedenwertige Elemente sind, die sich dabei beteiligen. Auch die Vertiefung der Farbe, besonders bei der Cäsiumverbindung, die ja nur aus den schwachgefärbten Goldionen und aus den farblosen Cäsium-, Chlor- und Silberionen besteht, dann der große Unterschied zwischen der Rubidium- und Cäsiumverbindung, hauptsächlich in ihrer Farbe und Form der Krystalle, ist gewiß sehr bemerkenswert.

Die Grenzverbindungen wären gemäß $x = 6$, beziehungsweise $x = 0$ obiger Formel: Ag_2CsCl_3 und $\text{Au}_2\text{Cs}_3\text{Cl}_9$, die nicht bekannt zu sein scheinen, wohl aber kennt man die Homologen Ag_2CsJ_3 und Ag_2RbJ_3 .¹ Nicht nur die Zahlen allein sprechen dafür, daß Silber und Gold vikarierende Bestandteile sind, sondern auch die Tatsache, daß man sowohl bei der Rubidium- als auch bei der Cäsiumverbindung unterm Mikroskop Krystalle von verschiedenen Farbabstufungen wahrnehmen konnte, und zwar bei der Cäsiumverbindung von schwarz über violett bis dunkelbraun und bei der Rubidiumverbindung von dunkelviolettrot bis gelbrot. Deutlich kann man dies sehen, wenn man neben einen eingedunsteten Tropfen Cäsiumchloridlösung einen Tropfen Gold-Silberchloridlösung setzt, den man zum Cäsiumchlorid diffundieren läßt; es bilden sich neben größeren Krystallen der Cäsiumverbindung auch winzig kleine, staubförmige Krystalle, an denen die Farbunterschiede wahrnehmbar sind.

Ein Homologes der Rubidium- und Cäsiumverbindung bildet die Ammonverbindung, die allerdings nur am Objektträger dargestellt wurde. Sie entsteht, wenn man einen Tropfen Gold-Silberchloridlösung mit Ammonchlorid versetzt und ein- dunsten läßt, oder Goldchlorid mit Ammonchlorid versetzt und festes Chlorsilber hinzufügt. Es sind Krystalle, die der Rubidiumverbindung sehr stark ähneln, sie sind nur etwas größer und von mehr tafelförmigem Habitus. Im polarisierten Lichte zeigen sie starken Pleochroismus von grüngelb nach dunkelbraunrot.

¹ Vgl. J. E. Marsh und V. Cl. Rhymes (J. Chem. Soc., 103 [1913], 782 und 783), zitiert nach Gmelin-Kraut-Friedheim's Handb., V, 2, 1476.

Die Kaliumverbindung konnte ich auf diese Weise nicht erhalten.

IV. Verwendung der neuen Verbindungen zum mikrochemischen Nachweis von Gold, Silber, Rubidium und Cäsium.

a) Nachweis von Gold.

Versetzt man einen Tropfen Goldchlorid mit Rubidium- und Silberchlorid, so sieht man rings um die Chlorsilberkörner blutrote Nadeln und Prismen, dann Kreuze und Büschel von nebenstehenden Formen (Fig. 2) entstehen. So konnte ich

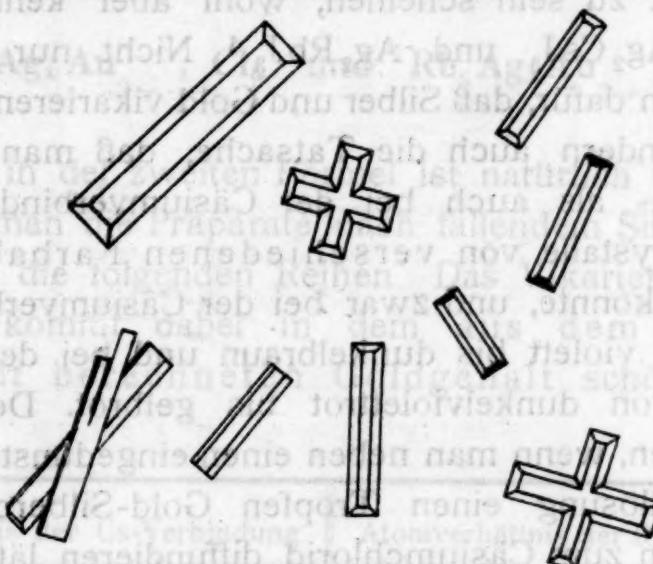


Fig. 2.

noch mit einer Flüssigkeitsmenge von $0 \cdot 1 \text{ mm}^3$ 0·1 prozentiger Goldlösung, die mit Rubidiumchlorid versetzt war, mit einer Spur Chlorsilber eine Reaktion erhalten, was wohl als Grenze anzusehen ist. Die Goldkonzentration soll hierbei nicht kleiner als 1:1000 sein. Statt des Chlorsilbers kann man auch eine 0·1 prozentige Silbernitratlösung verwenden.

Einfluß einiger fremder Stoffe. Freie Salzsäure und Salpetersäure beeinträchtigen die Reaktion nicht. Man ist dadurch in den Stand gesetzt, Gold in königswasserhaltiger Lösung nachzuweisen. Kupfer und Blei beeinträchtigen die Reaktion auch nicht, wenigstens konnte keine Abnahme der Empfindlichkeit beobachtet werden. Es war z. B. möglich, einen Teil Gold neben 50 Teilen Kupfer nachzuweisen. Noch sei erwähnt, daß bei Gegenwart von Blei die Krystalle kleiner

ausfallen. Quecksilberoxydsalze beeinträchtigen die Empfindlichkeit, ebenso Wismutsalze. Bei Gegenwart der ersteren entstehen anfänglich kleinere Krystalle, die dem Habitus nach denen der Cäsiumverbindung ähnlich sehen; bei Gegenwart von Wismut beobachtete ich die Entstehung sechseitiger Tafeln.

b) **Nachweis von Silber.**

Liegt Chlorsilber in fester Form vor, so führe man die Reaktion wie bei Gold angegeben aus, sonst versetze man eine schwachsaure Goldchloridlösung mit der zu untersuchenden Flüssigkeit und füge Rubidiumchlorid in fester Form hinzu. Entsteht der Niederschlag nicht gleich, so läßt man die Flüssigkeit eindunsten. Um die Empfindlichkeit zu prüfen, mußte ich zuvor reines Gold darstellen, das die Reaktion nicht gab. Käufliches Feingold enthielt stets soviel Silber, daß sie eintrat.

Als Ausgangsmaterial verwendete ich das schwammige Gold der Analysenrückstände, das zweimal je eine Stunde mit saurem schwefelsaurem Kali geschmolzen¹ und in Königswasser gelöst wurde; die Lösung wurde hierauf eingedampft und mit Wasser verdünnt. Hierbei entstand eine äußerst feine Trübung (von Chlorsilber herrührend), die abzentrifugiert wurde. Das so gewonnene Goldchlorid konnte für diese Prüfung verwendet werden, denn es gab (wiederholtemale geprüft) die Silberreaktion nicht. $0 \cdot 1 \text{ mm}^3$ 0·1 prozentiger Goldlösung und $0 \cdot 1 \text{ mm}^3$ 0·01 prozentiger Silberlösung mit Rubidiumchlorid versetzt, gab nach einiger Zeit noch deutlich die charakteristischen Krystalle. Diese Mengen sind ungefähr die Grenzen. Es entspricht dies zirka $0 \cdot 01 \gamma$ Ag.² Wesentlich größere Mengen Gold beeinträchtigen die Reaktion nicht. Neben 1000 Teilen Gold konnte ich noch einen Teil Silber nachweisen. Vermittels dieser Reaktion kann man in einer Gold-Silberlegierung, die auch größere Mengen Kupfer enthalten darf, beide Edelmetalle auf einfachste Weise durch bloßes Hinzufügen von Rubidiumchlorid gleichzeitig nebeneinander erkennen. Über den Einfluß fremder Stoffe gilt das beim Gold Gesagte.

¹ Vgl. Rose, Analyt. Chemie, II. Bd., 6. Aufl., p. 268 (1871).

² $1 \gamma = 0 \cdot 001 \text{ mg} = 1 \text{ Mikrogramm}$.

c) Nachweis von Rubidium.

Der Nachweis gestaltet sich am besten so, daß man die zu untersuchende Lösung am Objektträger eingunsten läßt und dann mit einer Auflösung von Silberchlorid in stark salzsaurer Goldchloridlösung befeuchtet. Ich benutzte eine Lösung, die annähernd in bezug auf Gold zweiprozentig und in bezug auf Silber 0·5prozentig war. Die Empfindlichkeitsgrenze wurde erreicht mit zirka $0\cdot1 \text{ mm}^3$ 0·1 prozentiger Rubidiumchloridlösung und zirka $0\cdot05 \text{ mm}^3$ Goldsilberchloridlösung. Also ist $0\cdot1 \gamma$ Rubidium nachweisbar. Es ist wichtig, daß man nicht zu viel Goldsilberchloridlösung nimmt, da sonst die Reaktion ausbleiben kann.

Über den Einfluß fremder Stoffe gilt das beim Gold Gesagte. Größere Mengen von Kalium und Natrium sind nicht hinderlich. So konnte man neben 100 Teilen Kalium einerseits und neben 50 Teilen Natrium anderseits noch einen Teil Rubidium nachweisen. Cäsium beeinträchtigt die Reaktion insoferne, als zuerst der schwarze Niederschlag der Cäsiumverbindung entsteht und dann erst die Rubidiumverbindung sich bildet. Besonders achte man auf Ammon, welches nicht zugegen sein darf, da es, wie schon bemerkt, fast genau dieselbe Reaktion wie Rubidium gibt.

d) Nachweis von Gold, Silber und Cäsium mittels der Cäsiumverbindung.

Versetzt man Goldchlorid mit Cäsiumchlorid, so entsteht eine Krystallisation von Cäsium-Goldchlorid. Fügt man dann Chlorsilber hinzu, so bilden sich rings um dasselbe schwarze kleine Punkte. Deutliche Krystalle kann man hier kaum erkennen. Es war daher nicht möglich, auf diese Art eine gute Reaktion auf Gold und Silber zu gründen. Eine etwas schönere Reaktion erhält man, wenn man neben einen eingedunsteten Tropfen von Cäsiumchlorid einen Tropfen Gold-Silberchloridlösung setzt und die Lösung langsam zum Cäsiumchlorid treten läßt. Aber auch dann entstehen nur winzig kleine Krystalle von vornehmlich würfelförmigem Habitus. Man wird sich daher wohl immer der in jeder Hinsicht überlegenen Rubidium-

verbindung bedienen. Um Cäsium nachzuweisen, dunstet man den zu untersuchenden Tropfen am Objektträger ein und setzt daneben einen Tropfen Gold-Silberlösung. An der Berührungsstelle treten die schwarzen, kleinen, würfelförmigen Krystalle auf. Mitunter können es aber auch vierseitige und sechsseitige Sterne werden (Fig. 3).¹

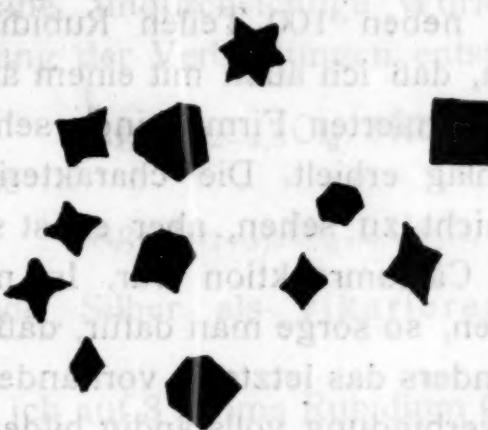


Fig. 3.

Diese scheinbar sechsseitigen Sterne bestehen in Wirklichkeit aus drei räumlich aufeinander senkrecht stehenden kleinen Prismen.

Ich konnte noch 0:1 γ Cäsium nachweisen. Bezuglich des Einflusses fremder Stoffe gilt im allgemeinen das beim Rubidium Gesagte. Es war z. B. 1 Teil Cäsium einerseits neben 200 Teilen Kalium und andererseits neben 50 Teilen Natrium erkennbar. Um eine Verwechslung mit anderen Krystallfällungen zu vermeiden, kann man das eingangs erwähnte Verhalten zu Wasser benützen, welches Verhalten sehr charakteristisch ist.

e) Nachweis von Rubidium und Cäsium nebeneinander.

Schlußbemerkung.

Der Nachweis von Rubidium und Cäsium nebeneinander gestaltet sich sehr schön, wenn die Rubidiummenge größer ist als die Cäsummenge. Man sieht dann die schwarzen, kleinen, würfelförmigen Gebilde der Cäsumverbindung und die blutroten Krystalle der Rubidiumverbindung nebeneinander.

¹ Die Reaktion gelingt unter anderem leicht mit 1 mg Pollux, das man gepulvert, mittels Soda am Platindraht aufgeschlossen und mit Salzsäure übersättigt hat. F. E.

Um beide Elemente nachzuweisen, verfahre man, wie beim Cäsiumnachweis angeführt. Man dunstet die zu untersuchende Flüssigkeit auf dem Objektträger ein, setzt einen Tropfen Gold-Silberchloridlösung nebenhin und läßt diffundieren; die Krystalle der Cäsiumverbindung entstehen sofort und bald darauf erscheint die Rubidiumverbindung. Auf diese Weise konnte ich noch einen Teil Cäsium neben 100 Teilen Rubidium nachweisen. Ich bemerke jedoch, daß ich auch mit einem älteren Rubidiumpräparat einer renommierten Firma einen sehr feinen, staubförmigen Niederschlag erhielt. Die charakteristischen Formen waren allerdings nicht zu sehen, aber es ist sehr wahrscheinlich, daß dies die Cäsiumreaktion war. Ist mehr Cäsium als Rubidium vorhanden, so sorge man dafür, daß genügend Gold-Silberchlorid, besonders das letztere, vorhanden sei, damit sich zuerst die Cäsiumverbindung vollständig bilden kann, nötigenfalls setzt man etwas Chlorsilber in fester Form hinzu. So konnte ich noch einen Teil Rubidium neben 10 Teilen Cäsium nachweisen.

Später fand ich, daß sich die Rubidiumreaktion bei Gegenwart von Cäsiumchlorid durch Zusatz von Kaliumchlorid bedeutend empfindlicher gestalten läßt. Man verfahre hierzu wie zuletzt angegeben.

Die beschriebene neue mikrochemische Reaktion steht den bekannten Fällungsreaktionen keinesfalls nach. In mancher Hinsicht ist sie ihnen sogar überlegen. Die beiden Tatsachen, daß einerseits Silber und Gold und anderseits Rubidium und Cäsium einwandfrei durch ein einziges Reagens gleichzeitig nebeneinander nachgewiesen werden können, sind wohl bemerkenswert.

Was die Empfindlichkeit anbelangt, so übertreffen die neuen Reaktionen die bestehenden, und zwar die Goldreaktion als Thallochloroaurat¹ um zirka das 60fache, die mittels Zinnchlorür um das 20fache und die Silberreaktion als Silberchlorid und Silberchromat um das 10fache. Die Empfindlichkeit auf Cäsium ist etwa die der üblichen Reaktionen, beim Rubidium ist sie beim neuen Verfahren größer.

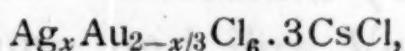
¹ Vgl. z. B. F. Emich, Lehrbuch der Mikrochemie, Wiesbaden 1911.

Zusammenfassung.

Beim Zusammenbringen von Rubidium- oder Cäsiumchlorid mit einer Goldsilberlösung entstehen charakteristische krystallinische Ausscheidungen; das Rubidium-Silber-Goldchlorid bildet blutrote Prismen und Täfelchen, die Cäsiumverbindung kleine, undurchsichtige Würfel und Sterne. Die Zusammensetzung der Verbindungen entspricht den Formeln:



beziehungsweise



wobei Gold und Silber als vikarierende Bestandteile erscheinen.

Dabei fand ich auf 3 Atome Rubidium 0·81 bis 1·04 Atome Silber und 1·5 bis 1·4 Atome Gold, ferner auf 3 Atome Cäsium 0·4 bis 1·18 Atome Silber und 1·82 bis 1·64 Atome Gold.

Die Krystalle können zum mikrochemischen Nachweis von Gold, Silber, Rubidium und Cäsium verwendet werden, und zwar ergaben sich die kleinsten erkennbaren Mengen zu beziehungsweise 0·1, 0·01, 0·1 und 0·1 Mikrogramm.

(Vorgelegt in der Sitzung am 20. März 1911.)

In der vorläufigen Mitteilung¹ war schon bemerkt worden, daß gegenwärtig, mit dem sich Herr R. Bayer beschäftigt einer Reihe von Fragen — ich habe dabei in erster Linie die Analogie der neuen Verbindungen mit den entsprechenden Gold- und Silberchloriden in Erinnerung gerufen und an andere Tripletchloride gedacht. Unter Berücksichtigung der Bayer'sche Arbeit als nutzvollstes Kenntnismaterial fand ich die Tatsache ergeben, daß Silber- und (dreiwertiges) Rubidium(Cäsium)-Gold-Silber-Chlorid als vikariierende Bestandteile auftreten könnte. Hierzu sollen in den folgenden Zeilen einige Bemerkungen gemacht werden, und zwar dieselben im ersten Teil mehr allgemeiner, im zweiten spezieller Art. Mit Rücksicht auf den großen

¹ Sitzs. Ber. d. Akad. d. W. Wien, math.-naturw. Kl., 1910, No. 11, p. 119. Chemie, 89, 775 (1910).

Um beide Elemente unterscheiden zu können, muß man nach **Rubidiumchlorat** fahren, wie durch Cäsiumnachweis angezeigt. Man dunstet die zu untersuchende Goldreaktion auf Cäsium. Beim Zusammengesetzen von rubidium- oder cäsiumhaltigen Präparaten bildet sich ein farbloses Kolloid, das sich in Wasser leicht lösen läßt und eine hellblaue Farbe zeigt. Die Lösung ist sehr empfindlich auf Gold. Ein Zusammensetzen der Lipophilumreaktion mit einem anderen ausgesuchten Präparat einer reinen Goldreaktion sehr feinen, sturmigen Niederschlag erhält. Die charakteristischen Werte waren allerdings nicht bestimmt. Es ist sehr wahrscheinlich, daß dies die Cäsiumreaktion war. Ist mehr Cäsium als Silberchlorid vorhanden, so sorge man dafür, daß genügend Cäsium vorliegt.

Silberchlorid, besonders des letzteren, vorhanden sei, dann ist das Prägebild mit 3 Atomen Rubidium 0,4 Atome Cäsium und 1,8 Atome Silber. Das ist fast 1:1:8 Atome Silber zu 1 Atome Gold. Die Kristalle können nun mikrochemisch untersucht werden. Siehe oben unter "Bestimmung der Rubidium- und Cäsiumverbindungen". Die Kristalle können nun mikrochemisch untersucht werden. Siehe oben unter "Bestimmung der Rubidium- und Cäsiumverbindungen".

Die beschriebene neue mikrochemische Reaktion steht den bekannten Raffungsfaktionen, keinesfalls nach. In mancher Hinsicht ist sie ihnen sogar überlegen. Die beiden Tatsachen, daß einerseits Silber und Gold und andererseits Rubidium und Cäsium einwandfrei durch ein einziges Reagens gleichzeitig nebeneinander nachgewiesen werden können, sind wohl bemerkenswert.

Was die Empfindlichkeit angeht, so übertrifft die neuen Reaktionen die bestehenden, und zwar die Goldreaktion als Thallochloroaurat um circa das 60fache, die mittels Zinkchlorid um das 20fache und die Silberreaktion als Silberchlorid und Silberchromat um das 10fache. Die Empfindlichkeit auf Cäsium ist etwa die der üblichen Reaktionen, beim Rubidium ist sie beim neuen Verfahren größer.

¹ Vgl. z. B. F. Smits, Lehrbuch der Mikrochemie, Wiechert, 1911.

nicht mehr so leicht wie bei den entsprechenden Gold-Silber-Chloriden möglich ist, obwohl es sich hier um analoge Verbindungen von annähernd gleicher Grundzusammensetzung handelt. Um die gleichen Bedingungen leichter einstellen zu können, wird man dem Isomorphismus um so eher begegnen,

Bemerkungen zur Arbeit des Herrn Dr. Erich Bayer

„Über eine neue Rubidium (Cäsium)-Silber-Gold-Verbindung und ihre Verwendung zum mikrochemischen Nachweis von Gold, Silber, Rubidium und Cäsium“

Von

Friedrich Emich

Korr. M. Akad. Wiss.

Aus dem Laboratorium für allgemeine Chemie an der Technischen Hochschule in Graz

(Vorgelegt in der Sitzung am 4. März 1920)

In einer vorläufigen Mitteilung¹ ist schon bemerkt worden, daß der Gegenstand, mit dem sich Herr E. Bayer beschäftigt hat, zu einer Reihe von Fragen anregt. Ich habe dabei in erster Linie an die Analogie der neuen Verbindungen mit den Tripelnitriten und an andere Tripelchloride gedacht. Undessen hat die Bayer'sche Arbeit als bemerkenswertestes Resultat die Tatsache ergeben, daß Silber und (dreiwertiges) Gold im Rubidium(Cäsium)-Gold-Silber-Chlorid als **vikarierende Bestandteile** auftreten können. Hierzu sollen in den vorliegenden Zeilen einige Bemerkungen gemacht werden, und zwar sind dieselben im ersten Teil mehr allgemeiner, im zweiten mehr spezieller Art. Mit Rücksicht auf den großen

¹ Anzeiger der Akad. d. W. Wien, math.-naturw. Kl., 1918, Nr. 22.
Monatsh. f. Chemie, 39, 775 (1918).

Umfang des Gebietes, das dabei in Frage kommt, wird man entschuldigen, daß die eingestreuten historischen Notizen keinen Anspruch auf Vollständigkeit erheben.

I.

1. Die eben erwähnte Tatsache, daß Silber mit dreiwertigem Gold vikarieren könne, legt den Gedanken nahe, daß solche Vertretungen öfter möglich sein dürften, als in der Regel angenommen wird. Bisher hat man den vikarierenden Bestandteilen in der Mineralogie mehr Bedeutung beigelegt als in der Chemie, wo das Studium der nach stöchiometrischen Verhältnissen zusammengesetzten Verbindungen im allgemeinen bevorzugt wird. Man soll dabei aber nicht vergessen, daß hervorragend reine Stoffe nur sehr selten gewonnen werden, indem der Forscher bei der Darstellung neuer Stoffe oft recht genügsam sein muß und dieselben als analysenrein anerkennt, wenn sie einige Zehntelprozente, ja mitunter vielleicht einige Prozente an Verunreinigungen enthalten.¹

Vermutlich handelt es sich bei den isomorphen Beimengungen um eine recht häufige Erscheinung, um eine Erscheinung, die nicht bloß bestimmten Elementgruppen (vgl. Absatz 6) zugesprochen werden muß, sondern die bei zwei (mehr oder weniger verwandten) Elementen oder Radikalen je nach Umständen einmal auftreten, einmal ganz (oder richtiger fast ganz) ausbleiben kann. Wie sehr in dieser Hinsicht verschiedene Einflüsse maßgebend sind, geht aus einer Regel hervor, die Kopp aufgestellt hat.² Danach können gewisse Elemente (z. B. Kalium und Natrium), die sich in vielen Fällen nicht isomorph ersetzen, dies tun, wenn sie in hochzusammengesetzte Verbindungen (z. B. Alaune) eintreten. Ebenso begünstigt der Eintritt der gleichen Gruppe, z. B. Wasser oder Ammoniak, den Grad des Isomorphismus.³ Dies

¹ Beispielsweise enthalten Silberacetat und -propionat 64·6 %, beziehungsweise 59·6 % Metall. Eine Mischung von Acetat mit 2 % Propionat enthält 64·5 %, wird also auf Grund der Analyse als reines Acetat betrachtet.

² Arzruni, Physikal. Chemie der Krystalle (1893), p. 118, 119.

³ Scagliarini und Marangoni, Ch. Zentralbl., 1915, I, 975.

erscheint namentlich im Zusammenhang mit der bekannten Erfahrung verständlich, daß isomorphe Mischungen sich bei Verbindungen von annähernd gleichem Molekularvolumen unter sonst gleichen Bedingungen leichter einstellen. Dementsprechend wird man dem Isomorphismus um so eher begegnen, mit je schwereren Komplexen zwei gegebene Elemente verbunden sind.

2. Von diesen Gesichtspunkten aus erscheint die Abneigung der Natur gegen chemisch reine Stoffe begreiflich. So kann man sich namentlich die allgemein bekannte Erscheinung des »Mitreißens« bei Niederschlägen in ungezwungener Weise »erklären«. Um bei dem bekanntesten Beispiel zu bleiben: Man hat beim Bariumsulfat versucht, das Mitreißen der Chloride durch die Annahme von Verbindungen, wie $(\text{Ba Cl})_2 \text{SO}_4$, zu erklären, die niemals im annähernd reinen Zustand erhalten worden sind.¹ Es ist wohl einfacher, sich vorzustellen, daß Bariumsulfat und -chlorid Mischkristalle geben, bei denen Cl_2 vikarierend für SO_4 eintritt. Dieser Vorstellung wird neben anderen Annahmen von Hulett und Duschak² Raum gegeben, ferner kommt ihr die Ansicht Richards' nahe, der von einer »Okklusion«, beziehungsweise festen Lösung des Chlorbariums im Sulfat spricht.³

3. In seiner »Theoretischen Chemie« macht Nernst die Annahme,⁴ daß jeder feste Stoff in jedem anderen festen Stoff eine gewisse, oft allerdings unmeßbar kleine Löslichkeit besitze. Diese Löslichkeit, die in einer der Lösungstension ähnlichen Ursache begründet sein kann, ist selbst wieder die Ursache dafür, daß wir zumal bei der Trennung verwandter Grundstoffe voneinander einem Widerstand begegnen; man kann je nach seiner Größe etwa drei Gruppen von Elementen unterscheiden:

¹ Karaoglanow, Z. f. analyt. Chemie, 56, 417 (1917).

² Hulett und Duschak, Z. f. anorg. Chemie, 40, 196 (1904); siehe besonders p. 212, 213 und 217.

³ Th. W. Richards, Z. f. anorgan. Chemie, 23, 383 (1900).

⁴ 7. Aufl., p. 178.

- a) Isotope Elemente, deren Trennung bisher auf dem Wege der Fällung und des Umkristallisierens (was grundsätzlich auf dasselbe hinausläuft) überhaupt nicht möglich ist;
- b) isomorphe Elemente, deren Trennung im allgemeinen nur unvollkommen gelingt, und zwar um so unvollkommener, je kleinere Unterschiede in der Löslichkeit und der Krystallgestalt der Stoffe bestehen, und
- c) leicht trennbare Elemente, über die in diesem Zusammenhang weiter nichts zu sagen ist.

Betont sei nur, daß die Bezeichnung »isomorphe Elemente« im Sinne des oben Gesagten keine strenge sein kann; überhaupt muß es dahingestellt bleiben, inwieweit die erwähnte Einteilung mehr quantitativ als qualitativ gilt.

4. Vielleicht gelangt man zu einer allgemeineren Auffassung, wenn man annimmt, daß bei der Vereinigung der Stoffe zwei Ursachen in Betracht kommen, deren Wirkungen in gewissem Sinne einander entgegenstehen; diese Ursachen sind:

- a) Die Affinität im engeren Sinne, d. h. die auf z. B. Elektronenwirkung, harmonische Schwingungen usw. gegründete Anziehung der Atome, beziehungsweise Moleküle. In den Verbindungen, die so zustande kommen, wird der nach der Entropieregel wahrscheinlichste Zustand eintreten, wenn die Vereinigung nach unveränderlichen (stöchiometrischen) Verhältnissen stattfindet. Dem gegenüber trachten
- b) die Kohäsionskräfte im Sinne der Entropieregel einen Ausgleich so herbeizuführen, daß sich eine möglichst vollständige gegenseitige Durchdringung der Materie ohne Rücksicht auf Atom- und Molekulargewichte einstellt. So kommen also die Verbindungen nach veränderlichen Verhältnissen zustande (für welche Verbindungen kürzlich Tammann¹ das ideale Ziel in einer Reihe von Fällen erreicht hat: jedem Atom den Platz im Krystall anzugeben).

¹ Z. f. anorgan. Chemie, 107, p. 1 (1919).

Im allgemeinen werden sich beide Einflüsse geltend machen, bei den chemischen Verbindungen walte selbstverständlich der Einfluß *a)* vor, bei den isomorphen und isotopen Mischungen der Einfluß *b)*. Zwischen diesen Grenzfällen, die man praktisch meist gut auseinanderhalten kann, weil die fraglichen Ursachen in der Regel von ganz verschiedener Größenordnung sind, gibt es auch Übergangsfälle, wie sie z. B. in den neuen Rubidium-Gold-Silber-Verbindungen¹ vorliegen. Ähnliches gilt für viele andere Verbindungen, von denen noch unten teilweise die Rede sein wird.

Natürlich würde die strenge Annahme der angeführten Gesichtspunkte sagen, daß die Gesetze der konstanten und der multiplen Proportionen (ähnlich wie die Gasgesetze) nicht absolut streng, sondern nur näherungsweise gelten.

Der hier in Rede stehende Fragenkomplex ist bekanntlich schon mehrfach behandelt worden, worauf an dieser Stelle summarisch verwiesen sei. Wir erinnern zunächst an die homo- und heteropolaren Elemente und Verbindungen Abegg's,² ferner an eine Abhandlung Groth's,³ in der auf Unterschiede zwischen Atom- und Molekularverbindungen hingewiesen wird, und zum Schlusse namentlich an die einschlägigen Arbeiten Kremann's und seiner Schüler.⁴

5. Die gewöhnlichen Fälle bei den isomorphen Mischungen bestehen bekanntlich darin, daß zwischen zwei bekannten Stoffen entweder vollkommene Mischbarkeit beobachtet wird oder daß eine Mischungslücke vorliegt, so daß die eine Substanz maximal nur eine begrenzte Menge der anderen aufnehmen kann. Im Falle unserer Rubidiumverbindung liegt die Sache umgekehrt: die Grenzverbindungen $RbCl \cdot 2AgCl$ und

¹ Wenn hier und in Hinkunft von der Rubidiumverbindung die Rede ist, so meinen wir damit in der Regel auch die Cäsiumverbindung.

² Z. f. anorgan. Chemie, 39, 330 (1904); daselbst, 50, 309 (1906).

³ Die Naturwissenschaften, 7, 648 (1919).

⁴ Lieben-Festschrift, p. 386 (1906). Monatsh. f. Chemie, 38, 405 (1917); daselbst, 40, 205 (1919).

$3 \text{Rb Cl} \cdot 2 \text{Au Cl}_3$ sind derzeit nicht bekannt,¹ wohl aber entstehen stabile Salze, wenn in jenen Grenzverbindungen ein Teil des Silbers (beziehungsweise Goldes) durch Gold (beziehungsweise Silber) ersetzt wird. Der Eintritt eines dritten Bestandteiles erhöht also die Stabilität des Moleküls, beziehungsweise bringt sie erst zustande. Ein Grenzfall wäre, daß drei Komponenten *A*, *B* und *C* überhaupt keine binären Verbindungen, sondern nur ternäre geben; wir verdanken die Auffindung eines solchen Grenzfalles einer Arbeit von R. Kremann und H. Rodemund,² welche zeigten, daß beim Zusammenbringen von Natrium-, Calcium-, Nitrat- und Thiosulfationen zwar ein Tripelsalz (wahrscheinlich $\text{Ca Na}_3(\text{S}_2\text{O}_3)_2\text{NO}_3 \cdot 11 \text{H}_2\text{O}$) entsteht, daß aber Doppelsalze nicht existenzfähig sind. In der Chemie der Metalle wären die Systeme Gold—Kupfer—Thallium und Gold—Kupfer—Wismut im gedachten Sinne zu untersuchen.³

II.

6. Ob Gold und Silber in ähnlichen Verbindungen schon als vikarierende Bestandteile aufgefunden worden sind, ist mir nicht bekannt. Arzruni⁴ gibt in der fünften Reihe die isomorphen Elemente Cu, Hg, Pb, Ag, Au an, hebt aber ausdrücklich hervor, daß die bekannten Beispiele, nämlich die Verbindungen von der Art der Amalgame (neben anderen, die hier übergeangen werden können), nicht zahlreich genug seien und daß die ganze Reihe als eine provisorische zu betrachten sei. Danach dürfte die Auffindung eines sicheren Falles, bei dem Gold und Silber vikarieren, eine Lücke ausfüllen.

¹ Über die Verbindungen $2 \text{Rb Cl} \cdot \text{Ag Cl}$ und $2 \text{Cs Cl} \cdot \text{Ag Cl}$ vgl. die Dissertation »J. Vermande, Microchemische reacties der metalen met rubidium en caesiumchloride« (Amsterdam), auf welche mich Herr Prof. Dr. Schoorl freundlichst aufmerksam machte.

² Z. f. anorgan. Chemie, 86, 373 (1914). Monatsh. f. Chemie, 35, 1061 (1914).

³ Vgl. Tammann, Z. f. anorgan. Chemie, 49, 117 (1906).

⁴ Physikalische Chemie der Krystalle (1893), p. 105.

Weiters erscheint es bemerkenswert, daß die Schwankungen in der Zusammensetzung, die durch das Vikarieren von Gold und Silber zustande kommen, bei der Cäsiumverbindung entschieden größer sind als beim Rubidiumsalz. Ein Blick auf die Tabellen der Bayer'schen Arbeit läßt dies sofort erkennen. Wenn wir nur die Grenzzahlen herausheben, so ergibt sich folgendes:

	Grenzzahlen für Chlor	
	im Chlorsilber	im Chlorgold
Rb-Verbindung	4·01—3·21%	16·3—16·8%
Cs-Verbindung	3·58—1·28	14·7—17·4

Dabei muß indes bemerkt werden, daß besondere Versuche zur Feststellung dieser Grenzzahlen nicht ausgeführt worden sind; vielleicht liegen sie um ein geringes weiter auseinander. Da indes die Versuchsbedingungen ziemlich weitgehend verändert worden sind, ist anzunehmen, daß wir den Grenzzahlen doch mindestens nahe gekommen sind, wenn wir sie auch vielleicht nicht erreicht haben.

Im Sinne der oben erwähnten Kopp'schen Regel ist es verständlich, daß dem schwereren Cäsium der größere Einfluß zukommt.

7. Die Analogie unserer neuen Verbindungen mit dem längst bekannten Kaliumkupferbleinitrit ist schon in der vorläufigen Mitteilung¹ hervorgehoben worden. Man wird jetzt zur Frage gedrängt, ob in diesem letztgenannten Salz etwa dem Blei und dem Kupfer eine ähnliche bevorzugte Stellung im Molekül zukomme wie dem Gold und dem Silber in unserer Verbindung, d. h. ob jene zwei Metalle vielleicht auch vikarierend auftreten können. Die Analyse van Lessen's² bietet in dieser Hinsicht keine Anhaltspunkte, denn seine Zahlen stimmen gut auf die Formel $K_2CuPb(NO_3)_6$; es wäre aber sicher wünschenswert, das Salz unter möglichst weitgehend

¹ L. c.

² Gmelin-Kraut-Friedheim, V, 1, 1324.

veränderten Bedingungen darzustellen und neuerdings zu analysieren. Eine ausführliche Arbeit über die Tripelnitrite röhrt von Przibylla her.¹ Er untersuchte eine Reihe von Kombinationen der Metalle

Kupfer	mit	Calcium	Ammonium
Nickel		Strontium	Kalium
Eisen		Barium	Thallium
		Blei	

und fand in rund zwei Dritteln der analysierten Fälle die Salze nicht nach stöchiometrischen Verhältnissen zusammengesetzt. Przibylla faßt daher die Verbindungen als isomorphe Mischungen der drei Bestandteile [z. B. Cu(NO₂)₂, Sr(NO₂)₂ und KNO₂] auf, bei welchen Mischungen allerdings die Tendenz besteht, »nach einer bestimmten Formel zu konvergieren«. Dabei neigen, wie ich mich beim Durchrechnen der Przibyllaschen Analysen überzeugte, die beiden zweiwertigen Metalle mehr zum Vikarieren untereinander als gegenüber dem einwertigen. So ausgesprochen klar wie beim Gold—Silber—Rubidiumsalz liegen aber die Verhältnisse bei den Tripelnitriten nicht. Ähnliche Ergebnisse wie aus Przibylla's Arbeiten folgen auch aus den Untersuchungen von Walter Craven Ball,² denn, wenn dieser Forscher auch Formeln rechnet, so sind sie doch, wie z. B. die Formel 5 Bi(NO₂)₃ · 9 CsNO₂ · 6 NaNO₂ sehr unwahrscheinlich. Es bleibt noch übrig, auf die Arbeiten von Tourneux³ und auf einige bekanntere Fälle, wie den Wassergehalt der Zeolithe und den des Magnesium-Platincyanürs,⁴ zu verweisen.

Wenn wir danach, um mit Bruni zu sprechen,⁵ darauf angewiesen sind, »eine Art von Mitteldingen zwischen Verbindungen und Lösungen« anzunehmen, so braucht doch wohl nicht betont zu werden, daß durch das Gesagte die

¹ Z. f. anorgan. Chemie, 15, 419 (1897); 18, 448 (1898).

² Chem. Zentralbl., 1910, I, 765; 1905, I, 1696.

³ Chem. Zentralbl., 1919, III, 974.

⁴ H. Baron Buxhoevden und G. Tammann, Z. f. anorgan. Chemie, 15, 319 (1897).

⁵ G. Bruni, Feste Lösungen und Isomorphismus (Leipzig 1908), p. 31.

Existenz derjenigen Doppelsalze, die nach stöchiometrischen Verhältnissen aufgebaut sind, nicht gefährdet erscheint. Bei ihnen hat eben im Sinne des oben unter 4 Erwähnten die Affinität mehr Einfluß als die Kohäsion. Man wird in vielen solchen Fällen sogar einen »Grund« angeben können, z. B. ist er im Alaun in der Affinität zwischen dem Kalium- und dem Aluminiumatom zu suchen. Jedenfalls dürften die Doppelsalze das geeignete Material sein, um die hier vertretenen Ansichten noch weiter auf ihre Zweckmäßigkeit zu prüfen.

8. Die Frage, ob das Cäsium teilweise in die Rubidiumverbindung eintreten kann und umgekehrt, ist nicht speziell untersucht worden; aber da man nach Bayer einen Gewichtsteil Cäsium noch neben hundert Teilen Rubidium nachweisen kann und ebenso einen Teil Rubidium neben zehn Teilen Cäsium, so besteht mindestens eine sehr große Mischungslücke, falls Isomorphismus überhaupt vorhanden ist. Nach der schon öfter herangezogenen Kopp'schen Regel wäre bei den sonst so hervorragend isomorphen Elementen Cäsium und Rubidium namentlich in Verbindung mit dem schweren Gold-Silber-Chlor-Komplex wohl das Gegenteil zu erwarten gewesen. Wir dürfen aber nicht vergessen, daß die genannten Alkalimetalle auch auf dem Wege der Alaune, der Chloroplatinate usw. »trennbar« sind.

9. Endlich sei noch bemerkt, daß ich die in der vorläufigen Mitteilung¹ gemachte Angabe, daß das Rubidium durch Kalium ersetzt werden könne, so aufgefaßt haben möchte, daß dieses wohl in kleiner Menge als vikarierender Bestandteil in die Rubidiumverbindung eintreten kann, daß dem Kalium aber für sich allein die Fähigkeit abgeht (wenigstens unter den bisher durchgeprüften Bedingungen), eine ähnliche Verbindung wie Rubidium und Cäsium zu geben. Wir haben uns in dieser Hinsicht in verschiedener Richtung bemüht, z. B. wurden nichtwässerige Lösungen, hoher Druck sowie die

¹ L. c.

verschiedensten Zusätze angewandt, ohne auch nur eine Andeutung dafür gewinnen zu können, daß die entsprechende Kaliumverbindung existiert.¹ Natürlich wird dadurch der Wert der Reaktion für den Rubidium- und Cäsiumnachweis beträchtlich erhöht.

Wenn man, wie schon angedeutet, die Rubidiumverbindung aus stark kaliumhaltiger Lösung in bekannter Weise ausfällt, so sind die Krystalle nach dem Waschen mit rubidiumchloridhaltiger verdünnter Salzsäure kaliumhaltig. Die Prüfung geschah spektroskopisch und es zeigte sich, daß das Präparat auch nach dem ersten Umkristallisieren aus dem genannten Lösungsmittel noch Kalium enthielt. Vergleichende Versuche mit Mischungen von Chlorkalium und Chlorrubidium ließen in der ersten Fällung auf einen Gehalt von rund 2 % Kaliumsalz schließen.²

10. Es ist möglich, daß das neue, zum Nachweis von Rubidium und Cäsium benutzte Reagens noch weiterer Anwendungen fähig sein wird. Von zahlreichen organischen Basen, die ich mittels »Goldsilberchlorid« prüfte, gab nur (salzaures) Methylamin eine hübsche Reaktion, die sich der von Bayer beobachteten Ammonsalzreaktion anschließt.

Über die anderen Halogene sei bemerkt, daß analoge Bromtripelsalze zu bestehen scheinen; bei den Jodiden ist die Frage noch unentschieden. Ebenso werden Versuche darüber anzustellen sein, inwieweit Gold und Silber durch andere Elemente ersetzt werden können.

¹ Ich kann jetzt nicht mehr feststellen, durch welchen ungünstigen Zufall die gedachte Täuschung zustande gekommen ist. Als teilweiser Entschuldigungsgrund mögen die mißlichen Arbeitsverhältnisse des Winters 1918/19 (monatelang keine Heizung und kein Gas) gelten.

² Bei diesen Versuchen bin ich von Herrn Julius Gmachl-Pammer unterstützt worden.